

554222

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年11月11日 (11.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/097850 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01B 1/06, H01M 8/02, 8/10 (74) 代理人: 宮越 典明 (MIYAKOSHI, Noriaki); 〒107-6012 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル 12階 信栄特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005885
- (22) 国際出願日: 2004年4月23日 (23.04.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-122766 2003年4月25日 (25.04.2003) JP
特願2004-009471 2004年1月16日 (16.01.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 御山 稔人 (MIYAMA, Toshihito) [JP/JP]; 〒300-4292 茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 杉本 俊哉 (SUGIMOTO, Toshiya) [JP/JP]; 〒300-4292 茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 野村 茂樹 (NOMURA, Shigeki) [JP/JP]; 〒300-4292 茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROTON-CONDUCTIVE FILM, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND FUEL CELL EMPLOYING THE PROTON-CONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称: プロトン伝導性膜、その製造方法およびそのプロトン伝導性膜を用いた燃料電池

(57) Abstract: A proton-conductive film which is excellent in heat resistance, durability, dimensional stability, fuel-barrier properties, flexibility, etc. and has excellent proton conductivity even at high temperatures; a process for producing the film; and a fuel cell which can stably work at high temperatures. The proton-conductive film comprises: a base comprising an organic/inorganic composite structure (α) which has a crosslinked structure formed through metal-oxygen bonds and has an interconnecting-pore structure in which pores formed inside by the crosslinked structure are interconnected; and a proton-conductive structure (β) comprising an acid-containing structure having an acid group, the pores of the base being filled with the structure (β). A fuel cell with excellent performances can be obtained by using the proton-conductive film.

(57) 要約: 耐熱性、耐久性、寸法安定性、燃料バリア性、柔軟性等に優れ、かつ高温でも優れたプロトン伝導性を示すプロトン伝導性膜及びその製造方法、並びに安定的に高温で動作することができる、燃料電池を提供することを企図し、本発明のプロトン伝導性膜は、金属-酸素結合による架橋構造を有し、当該架橋構造によって内部に形成された空孔が連続的につながった連続細孔構造を有する有機無機複合構造体(α)からなる支持体に、酸基を含むより性能の優れた燃料電池を得ることができる。

WO 2004/097850 A1

明 細 書

プロトン伝導性膜、その製造方法およびそのプロトン伝導性膜を用いた燃料電池

<技術分野>

本発明は、プロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池に関し、更に詳しくは、耐熱性、耐久性、寸法安定性、及び燃料バリア性等に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示すプロトン伝導性膜、その製造方法及びこれを用いることで高温動作、あるいは直接燃料（例えばメタノールなど）供給に対応しうる燃料電池に関する。

<背景技術>

近年、燃料電池は、発電効率が高くかつ環境特性に優れているため、社会的に大きな課題となっている環境問題やエネルギー問題の解決に貢献できる次世代の発電装置として注目されている。

燃料電池は、一般に電解質の種類によりいくつかのタイプに分類されるが、この中でも固体高分子形燃料電池（以下、PEFCと略称する場合がある）は、他のいずれのタイプに比べても小型かつ高出力であり、小規模オンサイト型、移動体（例えば、車輛のパワーソース）用、携帯用等の電源として次世代の主力とされており、実用化に向けた開発が盛んに行われている。

PEFCでは、燃料として通常、水素を用いる。水素は、PEFCのアノード側に設置された触媒によりプロトン（水素イオン）と電子に分解される。このうち、電子は、外部に供給され、電気として使用され、PEFCのカソード側へと循環される。一方、プロトンはプロトン伝導性膜（電解質膜）に供給され、プロトン伝導性膜を通じてカソード側へと移動する。カソード側では、プロトン、循環されてきた電子、および外部から導入される酸素が触媒により結合され、水が生じる。すなわち、PEFC単体で見れば、PEFCは、水素と酸素から水を作る際に電気を取り出す非常にクリーンなエネルギー源である。

燃料電池の燃料としては水素を使うのが通常であるが、アルコール、エーテル、炭化水素類などを燃料として直接燃料電池に導入し、触媒によりこれらの燃料からプロトンと電子を取り出す、水素以外の燃料を直接用いる燃料電池も盛んに検討されつつある。この代表例として、メタノール（通常、水溶液として用いる）を燃料とする直接メタノール型燃料電池（以下、DMFCと略称する場合がある）が挙げられる。

ここで、プロトン伝導性膜は、アノードで生じたプロトンをカソード側に伝える役目を持つ。上記の通り、このプロトンの移動は、電子の流れと協奏的に起こるものである。すなわち、PEFCにおいて、高い出力（すなわち高い電流密度）を得るためには、プロトン伝導を十分な量、高速に行う必要がある。従って、プロトン伝導性膜の性能がPEFCの性能を決定するキーマテリアルといっても過言ではない。また、プロトン伝導性膜は、プロトンを伝導するだけでなく、アノードとカソードの電気絶縁をする絶縁膜としての役割と、アノード側に供給される燃料がカソード側に漏れないようにする燃料バリア膜としての役割も併せ持つ。

現在、PEFCにおいて使用されている主なプロトン伝導性膜は、パーフルオロアルキレンを主骨格とし、一部にパーフルオロビニルエーテル側鎖の末端にスルホン酸基を有するフッ素樹脂系膜である。このようなスルホン化フッ素樹脂系膜としては、例えば、Nafion（登録商標）膜（Du Pont社、米国特許第4,330,654号公報参照。）、Dow膜（Dow Chemical社、特開平4-366137号公報参照。）、Aciplex（登録商標）膜（旭化成工業（株）社、特開平6-342665号公報参照。）、Flemion（登録商標）膜（旭硝子（株）社）等が知られている。

これらフッ素樹脂系膜は、燃料電池が使用される湿潤状態下において、130℃近辺にガラス転移温度（ T_g ）を有しているといわれ、この温度近辺より、いわゆるクリープ現象が起こり、その結果、膜中のプロトン伝導構造が変化し、安定的なプロトン伝導性能が発揮できない。また、膜が膨潤形態に変成し、ゼリー状となって非常に破損しやすくなり、燃料電池の故障につながる。

以上のような理由により、現在使用されている安定的に長期使用可能な最高温度は通常 80℃とされている。

燃料電池は、その原理において化学反応を用いているため、高温で作動させる方が、エネルギー効率が高くなる。すなわち、同じ出力を考えれば、高温で作動可能な装置の方が、より小型で軽量にすることができる。また、高温で作動させると、その排熱をも利用することができるため、いわゆるコージェネレーション（熱電併給）が可能となり、トータルエネルギー効率は飛躍的に向上する。従って、燃料電池の作動温度は、ある程度高い方がよいとされ、通常、100℃以上、特に120℃以上が好ましいとされている。

また、供給される水素が十分に精製されていない場合、アノード側に使用されている触媒が、燃料の不純物（例えば一酸化炭素）により活性を失う場合があり（いわゆる触媒被毒）、PEFCの寿命を左右する大きな課題となっている。この触媒被毒に関しても、高温で燃料電池を作動させることができれば回避できることが知られており、この点からも燃料電池は、より高温で作動させることが好ましいといえる。さらに、より高温での作動が可能となると、触媒自体も従来使用されている白金などの貴金属の純品を使用する必要がなく、種々金属との合金を使用することが可能となり、コストの面、あるいは資源の面からも非常に有利である。

このように、PEFCは、種々の面からより高温で作動させることが好ましいとされているにもかかわらず、プロトン伝導性膜の耐熱性が前述の通り 80℃までであるため、作動温度も 80℃までに規制されているのが現状である。

ところで、燃料電池作動中に起こる反応は、発熱反応であり、作動させると、PEFC内の温度は自発的に上昇する。しかしながら、現在用いられている代表的なプロトン伝導性膜である Nafion は、80℃程度までの耐熱性しか有しないため、80℃以上にならないように PEFC を冷却する必要がある。冷却は、通常水冷方式がとられ、PEFC のセパレータ部分にこのような冷却の工夫が入れられる。このような冷却手段をとると、PEFC が装置全体として大きく、重くなり、PEFC の本来の特徴である小型、軽量という特徴を十分に生かすこと

ができない。特に、作動限界温度が80℃とすると、冷却手段として最も簡易な水冷方式では、効果的な冷却が困難である。100℃以上の作動が可能であれば、水の蒸発熱として効果的に冷却することができ、更に水を還流させることにより、冷却時に用いる水の量を劇的に低減できるため、装置の小型化、軽量化が達成できる。特に、車輛のエネルギー源として用いる場合には、80℃で温度制御する場合と、100℃以上で温度制御する場合とを比較すれば、ラジエータ、冷却水の容量が大きく低減できることから、100℃以上で作動可能なPEFC、すなわち100℃以上の耐熱性があるプロトン伝導性膜が強く望まれている。

以上のように、発電効率、コジェネレーション効率、コスト・資源の面、冷却効率など、種々の面でPEFCの高温作動、すなわちプロトン伝導性膜の高温耐熱性が望まれているにもかかわらず、十分なプロトン伝導性と耐熱性を併せ持つプロトン伝導性膜は存在していない。

このような背景のもと、PEFCの運転温度を上昇させるために、これまで、種々の耐熱性のあるプロトン伝導性材料が検討され、提案されている。

代表的なものとしては、従来のフッ素系膜の代わりとなる耐熱性の芳香族系高分子材料があり、例えば、ポリベンズイミダゾール（特開平9-110982号公報参照。）、ポリエーテルスルホン（特開平10-21943号、特開平10-45913号公報参照。）、ポリエーテルエーテルケトン（特開平9-87510号公報参照。）等が挙げられる。

これらの芳香族系高分子材料は、高温時における構造変化が少ないという利点があるが、一方、芳香族に直接スルホン酸基、カルボン酸基などを導入したものが多く、この場合には、高温において顕著な脱スルホン、脱炭酸が起こる可能性が高く、高温作動膜としては好ましくない。

また、これらの芳香族系高分子材料は、フッ素樹脂系膜のように、イオンチャネル構造（後述）をとらない場合が多く、その結果、十分なプロトン伝導性を得るためには酸基を数多く導入する必要があるが、耐熱性や耐熱水性が低下し、場合によっては熱水にて溶解してしまうという問題がある。さらに、水が存在すると膜全体がフッ素樹脂系膜と同様に強く膨潤する傾向があり、この乾燥状態と湿潤

状態での膜サイズの変化のため、膜－電極接合体の接合部に応力がかかり、膜と電極の接合部がはがれたり、膜が破れたりする可能性が高く、更に、膨潤による膜の強度低下で膜破損が起こる可能性があるという問題がある。さらに、芳香族系高分子材料は、乾燥状態ではいずれも剛直な高分子化合物であるため、膜－電極接合体形成の際、破損等の可能性が高いという問題がある。

これらの課題を解決するために、プロトン伝導性材料としては、次のような無機材料も提案されている。例えば、南らは、加水分解性シリル化合物中に種々の酸を添加することにより、プロトン伝導性の無機材料を得ている（Solid State Ionics、第74巻、第105頁、1994 参照。）。しかしながら、これらの無機材料は、高温でも安定的にプロトン伝導性を示すが、薄膜として用いる場合には、割れやすく、取り扱いや膜－電極接合体作製が困難であるという問題がある。

そして、こうした問題を克服するために、例えばプロトン伝導性の無機材料を粉砕してエラストマーと混合する方法（特開平8－249923号公報参照。）、スルホン酸基含有高分子と混合する方法（特開平10－69817号公報参照。）等が試みられているが、これらの方法は、いずれもバインダーの高分子物質と無機架橋体とが混合されただけであるため、基本的な熱物性は高分子物質単独と大きな差がなく、高温領域では高分子物質の構造変化が起こり、安定的なプロトン伝導性を示さず、しかも多くの場合、プロトン伝導性も高くない。

さらに、特開平10－92444号公報（：米国特許6,242,135号公報）には、連続細孔を有し、その細孔内表面が金属酸化物で被覆されている延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン成形体の細孔内に、固体電解質を含有させた複合体が報告されている。しかし、かかる複合体はその製造工程が煩雑であり、経済的にも好ましくなく、更に金属酸化物伝導剤と成形体支持体との物性が大きく異なるため、伝導材と支持体の密着性、膜としての安定性が不十分と考えられる。また実施例において、金属酸化物がシリカゲルである例が挙げられているが、シリカゲルは可撓性に乏しく、その後の加工時の障害になるものと考えられる。

また、特開2002－358979号公報には、メタフェニレンイソフタルア

ミド系ポリマーからなり、多数の均一な微細孔を表面及び内部に有する多孔膜とその空孔部に含有された高分子固体電解質物質とからなる高分子固体電解質複合膜が報告されている。かかる膜は機械的強度を高めるという利点はあるが、メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーは酸化に対する耐性、高温高湿度条件下での強酸に対する耐性が不足しており、長期使用においては膜の破れ等の原因となる可能性がある。また、パーフルオロ樹脂からなる高分子固体電解質伝導体を用いると、高温作動燃料電池では高温におけるクリープ現象、直接燃料型燃料電池では燃料による膨潤・溶解を本質的に押さえることは出来ない。

さらに、特開 2002-83612 号公報には、有機溶媒および水に耐膨潤性を有する多孔性基材の細孔内表面に、その一端を結合させたプロトン伝導性ポリマーを形成した後、第 1 のポリマーと同種または異種の第 2 のプロトン伝導性ポリマーを細孔内に充填させた電解質膜が報告されている。詳細な多孔質基材に関する限定はないが、セラミック、ガラスあるいはアルミナのいずれか一つ若しくはこれらの複合材料又はポリテトラフルオロエチレンあるいはポリイミドが提示されている。このうち、セラミック、ガラス、あるいはアルミナなどの無機材料に関しては、基材自体が脆い材質であるため、支持体として用いても膜の強化という意味では大きな効果を示さない。また、ポリテトラフルオロエチレンあるいはポリイミドなどの耐熱性ポリマーの場合は、ポリテトラフルオロエチレンのような化学的不活性な材料への結合形成は困難であり、かつ、結合形成しても容易に結合解離する可能性が高く、安定した膜となりにくい。また、ポリイミドなどの耐熱性ポリマーでは、酸化安定性、酸耐性に問題があり、やはり安定した膜を形成することは困難である。

以上述べてきたように、単独材料ではプロトン伝導性、耐熱性、耐酸化性、耐膨潤性、耐酸性、機械的強度等を全て満足する材料は知られていない。また、複数の材料を複合するものや連続する細孔を有する支持体に伝導剤を添加するものは、機械的強度を向上し、熱水による膨潤を防ぐという点で利点があるが、伝導剤と支持体との親和性が不足していたり、一方の耐久性が低かったりするために、界面剥離あるいは破壊に至る可能性がある。

以上のように、従来の固体高分子形燃料電池における問題点を改善するために、種々の電解質膜材料についての研究開発が行われてきたにもかかわらず、これまでのところ、高温（例えば100℃以上）で十分な耐久性を有し、機械的強度等の諸物性を満足したプロトン伝導性膜は、未だ存在しないのが現状であった。

他方、水素に代えてメタノールを燃料として用いるDMFCでは、メタノールが直接膜に接することになる。現在用いられているNafion（登録商標）などのスルホン化フッ素樹脂系膜では、膜とメタノールの親和性が高く、膜がメタノールを吸収することにより極度に膨潤、場合によっては溶解し、燃料電池の故障の原因となる。また、メタノールは酸素極側に漏れ出し、燃料電池の出力が大きく低下する。これは芳香環含有の電解質膜でも共通した課題である。本質的に、有機高分子電解質はメタノール等のプロテックな溶媒に対して親和性が高いため、浸透・膨潤・溶解することは不可避であり、DMFC開発のための大きな課題となっている。これら、浸透、膨潤、溶解を防ぐために、無機系の電解質も検討されているが、前述のように無機系の電解質は脆く、そのまま燃料電池に設置することは困難である。

有機系電解質の浸透、膨潤、溶解性を低下させるため、あるいは無機系電解質の機械的強度を改善するために、高温作動膜と同様、複数の材料を複合したり、多孔質材料への電解質導入等が検討されているが、有機系電解質の場合は、本質的な浸透、膨潤、溶解性を低下させるとプロトン伝導性が低下するという問題があり、無機系電解質の場合には、機械的強度を改善し、かつ、無機系電解質と親和性の良好な支持体が存在していない。このため、DMFCにおいても、効率的かつ耐久性を有した膜が現在のところ存在していない。

<発明の開示>

本発明の目的は、従来の固体高分子形燃料電池における問題点を解決するために、耐熱性、耐久性、寸法安定性、及び燃料バリア性等に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示すプロトン伝導性膜、その製造方法及びこれを用いることで高温動作、あるいは直接燃料（例えばメタノールなど）供給に対応しうる

燃料電池を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、上記本発明のプロトン伝導性膜を経済的にかつ効率的に製造することができる、プロトン伝導性膜の製造方法を提供することである。

さらには、本発明の他の目的は、上記本発明のプロトン伝導性膜を用いて、安定的に高温で動作することができる、燃料電池を提供することである。

本発明者らは、上記課題に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、種々の電解質膜材料について検討したところ、膜を構成する必須成分として、特定の有機無機複合構造を有する架橋構造のものであって連続細孔構造を有する支持体 (α) に、プロトン伝導性構造体 (β) を充填することにより、優れた耐久性、寸法安定性、燃料バリア性等を備えるプロトン伝導性膜が得られることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明の第1によれば、金属-酸素結合による架橋構造を有し、当該架橋構造によって内部に形成された空孔が連続的につながった連続細孔構造を有する有機無機複合構造体 (α) からなる支持体に、酸基を含有する酸含有構造体を含むプロトン伝導性構造体 (β) を充填してなることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

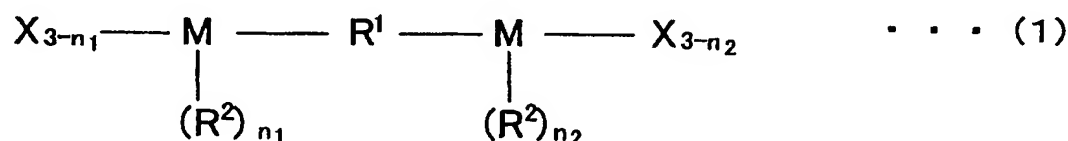
また、本発明の第2によれば、上記プロトン伝導性膜において、前記有機無機複合構造体 (α) 中の金属原子と炭素原子の原子数比率が、金属原子：炭素原子 = 2 : 1 ~ 1 : 2.5 の範囲内であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

また、本発明の第3によれば、上記プロトン伝導性膜において、前記有機無機複合構造体 (α) 中の金属原子がケイ素原子であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

また、本発明の第4によれば、上記プロトン伝導性膜において、前記連続細孔構造中の空孔率が、有機無機複合構造体（ α ）からなる支持体中、20～95容積%の範囲であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

また、本発明の第5によれば、上記プロトン伝導性膜において、前記空孔の孔径が0.01～10 μm であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

また、本発明の第6によれば、上記プロトン伝導性膜において、前記有機無機複合構造体（ α ）が、少なくとも、
次式（1）；



（但し、式中、Mはケイ素原子、Xは架橋に関与する—O—結合またはOH基、 R^1 は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基、 R^2 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基、 n_1 、 n_2 は0、1又は2で、かつ n_1 、 n_2 の少なくとも1つは1又は2を示す）で表される構造体を含むことを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

また、本発明の第7によれば、上記プロトン伝導性膜において、前記化学式（1）で示される有機無機複合構造体（ α ）の架橋に関与する基Xの数が、次の数式（II）；

$$\sum_{i=1}^P m_i \{6 - (n_1^i + n_2^i)\} = a$$

$$a: 2.9 < a < 3.5$$

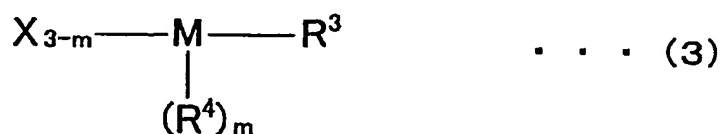
数式（II）

（但し、式中、Pは有機無機複合構造体（ α ）中に含まれる化学式（1）に相当する化合物の種類の数であって1以上の整数を、またiは1～Pまでの整数を示し、

n_1^i 、 n_2^i は、有機無機複合体 (α) i において、上記式 (1) における n_1 、 n_2 を表し、0、1 又は 2 で、かつ n_1^i 、 n_2^i の少なくとも 1 つは 1 又は 2 であり、 m_i はモル分率を示す) で表されることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

また、本発明の第 8 によれば、上記プロトン伝導性膜において、上記数式 (I) において $a = 3.0$ であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

また、本発明の第 9 によれば、上記プロトン伝導性膜において、プロトン伝導性構造体 (β) は金属-酸素原子による架橋構造を有し、かつ、次式 (3) で示される酸基含有構造体 (A) を含むことを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。



(但し、式中、M はケイ素原子、X は架橋に関与する -O- 結合または OH 基、 R^3 は少なくとも一つの酸基を有する分子鎖基、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、 m は 0、1 又は 2 を示す)

また、本発明の第 10 によれば、上記プロトン伝導性膜において、式 (3) 中、 R^3 が次の式 (12) で示される構造であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

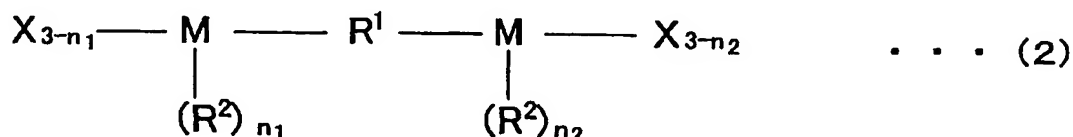


(式中、 n は 1 ~ 20 の整数である。)

また、本発明の第 11 によれば、上記プロトン伝導性膜において、プロトン伝導性構造体 (β) が、式 (3) で示される酸基含有構造体以外に、金属-酸素結合により式 (3) の構造体と結合した金属-酸素結合構造体 (B) を含むことを

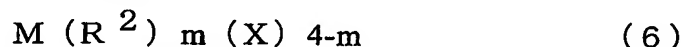
特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

また、本発明の第 1 2 によれば、上記プロトン伝導性膜において、金属－酸素結合構造体 (B) が、次式で示される有機無機複合構造体 (2) を含むことを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。



(但し、式中、Mはケイ素原子、Xは架橋に関与する－O－結合またはOH基、 R^1 は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基、 R^2 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、 n_1 、 n_2 は0、1又は2を示す)

また、本発明の第 1 3 によれば、上記プロトン伝導性膜において、金属－酸素結合構造体 (B) は、次式 (6) で示される構造体を含むことを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。



(但し、式中、Mは金属原子であり、Xは架橋に関与する－O－結合またはOH基、 R^2 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、 m は0、1又は2を示す)

また、本発明の第 1 4 によれば、上記プロトン伝導性膜において、式 (6) 中、Mはケイ素原子であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

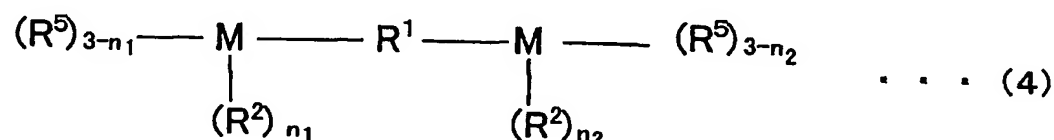
また、本発明の第 1 5 によれば、上記プロトン伝導性膜において、式 (6) 中、 m は0であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

例えば、4官能性金属 (テトラアルコキシシラン等) が有効である。

また、本発明の第 1 6 によれば、上記プロトン伝導性膜の製造方法において、

有機無機複合体 (α) が、末端に架橋性シリル基とこれに共有結合した炭素原子とを有する有機無機複合架橋性化合物 (C) を含有する混合物を調製する工程と、該混合物を成膜する工程と、該成膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び／又は縮合させる工程とを含む方法により製造されることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 17 によれば、上記プロトン伝導性膜の製造方法において、前記有機無機複合架橋性化合物 (C) は、次式 (4) ;



(式中、M はケイ素原子であり、 R^1 は炭素数 1 ～ 50 の炭素原子含有分子鎖基、 R^2 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、 R^5 は C_1 , OH , OCH_3 , OC_2H_5 , OC_3H_7 , OC_4H_9 , OC_6H_5 , $OCOCH_3$ 基のいずれかの基、 n_1 、 n_2 は 0、1 又は 2 で、かつ n_1 、 n_2 の少なくとも 1 つが 1 又は 2 を示す。) で表されることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 18 によれば、上記プロトン伝導性膜の製造方法において、前記式 (4) で示される有機無機複合架橋性化合物 (C) の加水分解性基の数が、次の数式(II) ;

$$\sum_{i=1}^P m_i \{6 - (n_1^i + n_2^i)\} = a$$

$$a: 2.9 < a < 3.5$$

数式 (I I)

(但し、式中、P は有機無機複合架橋性化合物 (C) の種類の数であって 1 以上の整数を、また i は 1 ～ P までの整数を示し、 n_1^i 、 n_2^i は、有機無機複合架

橋性化合物 (C) i において、上記式 (4) における n_1 、 n_2 を表し、0、1 又は 2 で、かつ n_1^i 、 n_2^i の少なくとも 1 つは 1 又は 2 であり、 m_i はモル分率を示す) で表されることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 19 によれば、上記プロトン伝導性膜の製造方法において、上記数式 (II) において $a = 3.0$ であることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 20 によれば、上記プロトン伝導性膜の製造方法において、前記有機無機複合架橋性化合物 (C) 中の架橋性シリル基に対して 0.5 ~ 1.5 当量の水が存在するように触媒量を調整して触媒を添加する工程を更に含むことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

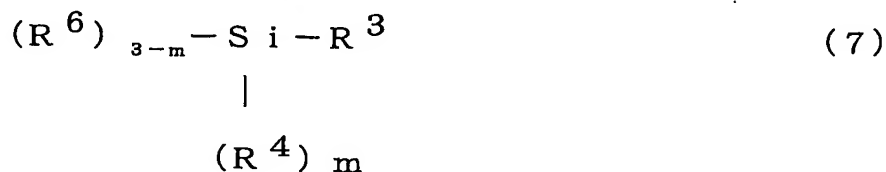
また、本発明の第 21 によれば、上記プロトン伝導性膜の製造方法において、前記有機無機複合架橋性化合物 (C) 中の架橋性シリル基を加水分解するにあたり、ブレンステッド酸を触媒として用いることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 22 によれば、上記プロトン伝導性膜の製造方法において、前記有機無機複合架橋性化合物 (C) を、有機無機複合架橋性化合物 (C) の固形分 (g) に対して、0.5 ~ 10 ml / g の量の溶媒と混合する工程を更に含むことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 23 によれば、上記プロトン伝導性膜の製造方法において、当該有機無機複合構造体 (α) 中に、少なくとも架橋性シリル基と酸基を含む酸基含有化合物 (D) を含む混合物を充填して、該充填された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び／又は縮合させることにより有機無機複合構造体

(α) の内部でプロトン伝導性構造体 (β) を形成する工程とを含む方法により製造されることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 24 によれば、上記プロトン伝導性膜の製造方法において、前記酸基含有化合物 (D) が次の式 (7) で表される構造を有していることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



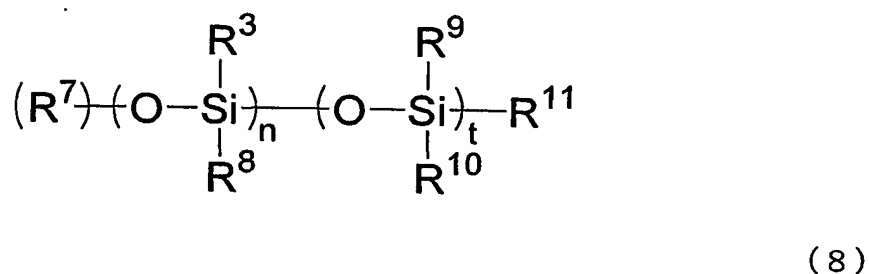
(但し、式中、 R^6 : OH , OCH_3 , OC_2H_5 , OC_3H_7 のいずれかの基

R^3 : 少なくとも一つの酸基を有する分子鎖基、

R^4 : メチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、

m は 0、1 又は 2 を示す)

また、本発明の第 25 によれば、上記プロトン伝導性膜の製造方法において、前記酸基含有化合物 (D) が次の式 (8) で表される構造を有するものを含むことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(但し、式中、 R^3 : 少なくとも 1 つの酸基を有する分子鎖基、

R^7 : H , CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 及び C_6H_5 からなる群より選ばれた基であり、部分的に $-\text{Si}$ 結合となった分岐構造、あるいは分子内環状構造を有していてもよい。

R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} : R^3 , OH , OCH_3 , OC_2H_5 , OC_3H_7

H₇、OC₄H₉、OC₆H₅、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉、C₆H₅からなる群より選ばれた基であり、部分的に-O-Si結合となった分岐構造、あるいは分子内環状構造を有していてもよい。

n : 1 ~ 50 の整数

t : 0 ~ 50 の整数

n + t ≤ 100

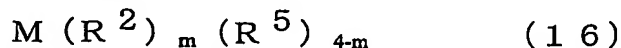
また n、t については同一であっても異なる値を持つ化合物の集合体であってもよい。すなわちこれは、ポリマーでいうところのランダム共重合体様、或いはブロック共重合体様の構造を取る事が出来ることを意味する。)

また、本発明の第 26 によれば、上記プロトン伝導性膜の製造方法において、式 (7) または (8) 中、R³ が次の式 (12) で示される構造であることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(式中、n は 1 ~ 20 の整数である。)

また、本発明の第 27 によれば、上記プロトン伝導性膜の製造方法において、前記有機無機複合構造体 (α) 中に充填する混合物が、架橋性シリル基と酸基を含む酸基含有化合物 (D) 以外に、次式 (16) で示される架橋性化合物 (F) を含むことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



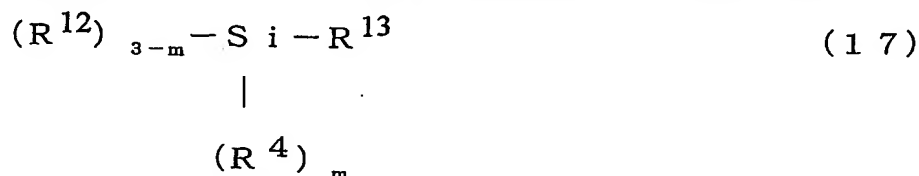
(但し、式中、M : 金属原子

R⁵ : OH、OCH₃、OC₂H₅、OC₃H₇、OC₄H₉、OC₆H₅、Cl、OCOCH₃ 基のいずれかの基、

R² : メチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、
m は 0、1 又は 2 を示す)

また、本発明の第 28 によれば、上記プロトン伝導性膜の製造方法において、当該有機無機複合構造体 (α) 中に、少なくとも架橋性シリル基と酸基に変換可能な酸前駆体基を含む酸基前駆体含有化合物 (E) を含む混合物を充填して、該充填された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び／又は縮合させ、架橋構造を形成する工程と、酸基前駆体含有化合物 (E) 中の酸基前駆体を酸化処理及び／又は加水分解処理により酸基とすることにより、有機無機複合構造体 (α) の内部に酸基を備えたプロトン伝導性構造体 (β) を形成する工程とを含む方法により製造されることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第 29 によれば、上記プロトン伝導性膜の製造方法において、前記酸基前駆体含有化合物 (E) が次の式 (17) で表される構造を有していることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



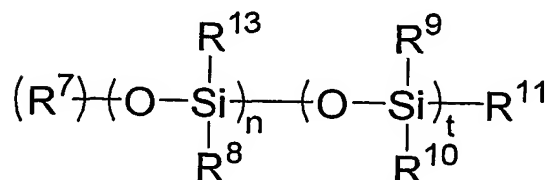
(但し、式中、 R^{12} : OH、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 のいずれかの基

R^{13} : 少なくとも一つの酸基前駆体を有する分子鎖基、

R^4 : メチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、

m : 0、1 又は 2 を示す)

また、本発明の第 30 によれば、上記プロトン伝導性膜の製造方法において、前記酸基前駆体含有化合物 (E) が次の化学式 (13) で表される構造を有するものを含むことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(13)

(但し、式中、 R^{13} : 少なくとも1つの酸基前駆体を有する分子鎖基、

R^7 : H、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 及び C_6H_5 からなる群より選ばれた基であり、部分的に—Si結合となった分岐構造、あるいは分子内環状構造を有していてもよい。

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} : R^{13} 、OH、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、 OC_6H_5 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_5 からなる群より選ばれた基であり、部分的に—OSi結合となった分岐構造、あるいは分子内環状構造を有していてもよい。

n : 1～50の整数

t : 0～50の整数

$n + t \leq 100$

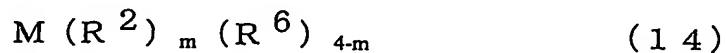
また n 、 t については同一であっても異なる値を持つ化合物の集合体であってもよい。すなわちこれは、ポリマーでいうところのランダム共重合体様、或いはブロック共重合体様の構造を取る事が出来ることを意味する。)

また、本発明の第31によれば、上記プロトン伝導性膜の製造方法において、式(13)または(17)中、 R^3 が次の式(15)で示される構造であることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(式中、 n は1～20の整数である。)

また、本発明の第32によれば、上記プロトン伝導性膜の製造方法において、有機無機複合構造体(α)中に充填するプロトン伝導性構造体(β)が、酸基前駆体含有化合物(E)以外に、次式(14)で示される架橋性化合物(F)を含むことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。



(但し、式中、M : 金属原子であり、

R^6 : OH、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、 OC_6H_5 、Cl、 $OCOCH_3$ 基のいずれかの基、

R^2 : メチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、
 m : 0、1 又は 2 を示す)

本発明の第 33 の燃料電池は、上記本発明のプロトン伝導性膜を用いてなるものである。

本発明のプロトン伝導膜は、耐熱性、耐久性、寸法安定性、燃料バリア性、柔軟性等に優れ、高温においても良好に使用可能となり、かかるプロトン伝導性膜を用いた燃料電池において、近年注目を集めている高分子固体電解質燃料電池の動作温度を、 100°C 以上に上げることができる。

この結果、発電効率の向上、触媒のCO被毒の低減を達成することができる。また、動作温度の向上は、熱利用によるコージェネシステムへの展開も考えられ、劇的なエネルギー効率の向上へとつながることが期待される。

また、本発明のプロトン伝導性膜は、DMFCのような直接燃料型燃料電池においても、耐久性、寸法安定性、燃料バリア性、柔軟性等に優れ、好適に用いることが出来、携帯機器等の長時間使用に供することが期待される。

また、本発明のプロトン伝導性膜の製造方法は、上記本発明のプロトン伝導性膜を経済的にかつ効率的に製造することを可能とする。

なお、前記有機無機複合構造体 (α) が、上記式 (1) で表される構造体を有していることにより、特にプロトン伝導性膜 (β) との密着性向上、耐熱性向上、耐酸性、耐酸化性、耐膨潤性向上がより顕著となる。

また、前記プロトン伝導性構造体 (β) が、上記式 (3) で表される酸基含有構造体 (A) で構成されていることにより、特に安定的なプロトン伝導性を得ることができる。

<図面の簡単な説明>

図 1 は、本発明の一例のプロトン伝導性膜を用いた燃料電池の電圧－電流曲線を示す線図であり、

図 2 は、本発明の他の一例のプロトン伝導性膜を用いた燃料電池の電圧－電流曲線を示す線図である。

<発明を実施するための最良の形態>

本発明を実施例を用いて以下に説明するが、これらに限定されるものではない。

1. 有機無機複合構造体 (α)

1-1) 有機無機複合構造体 (α) の特性

本発明のプロトン伝導性膜は、金属－酸素結合による架橋構造を有し、当該架橋構造によって内部に形成された空孔が連続的につながった連続細孔構造を有する有機無機複合構造体 (α) からなる支持体構造体に、酸基を含有する酸含有構造体を含むプロトン伝導性構造体 (β) を充填してなるものである。

ここで、有機無機複合構造体 (α) は、プロトン伝導性構造体 (β) (以下、電解質材料又は電解質と称する場合がある) を保持し、膜としての物性を向上させる役割を担う。電解質を支持するための要件は、以下のようなものである。

- a) 支持体として有意な物性(強度、可撓性)を有すること
- b) 燃料電池作動環境の高温、高湿度、高濃度酸、酸化条件にて安定であること
- c) 燃料(水素、メタノール等)に対して安定であり、透過しないこと
- d) 電解質材料と親和性を有し、十分な密着性を有すること

ここで、支持体としての有意な物性とは、充填する電解質の物性により決まるものである。即ち、電解質が例えば非架橋の高分子電解質(例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸高分子系、スルホン酸化芳香族系高分子)の場合には、支持体の役割は膨潤変形の防止、膨潤後膜の強度保持等が主たる役割であり、強度が求められる。一方、電解質が架橋体(例えばリン酸複合シリカ架橋体、スルホン酸複合有機無機複合架橋体等)であり、もろさを有している場合には、支持体

の役割は応力分散による破断防止が主たる役割であり、可撓性が求められる。本発明のプロトン伝導性膜で用いられる有機無機複合構造体 (α) は、可撓性を有する有機部位と、強度を有する架橋部位の双方を有しているため、非架橋高分子電解質、架橋電解質のいずれに対しても支持体として十分な効果を持つことが出来る。特に、この有機無機複合構造体 (α) は、高温作動燃料電池、あるいは直接燃料供給型燃料電池において架橋電解質の支持体として有効に用いることが出来る。

また、前述したように、燃料電池はより高温で用いることが有効であるため、支持体もこのような高温、高湿度、高濃度酸、酸化条件にて安定であることが要求される。本発明の有機無機複合構造体 (α) は、金属-酸素結合、例えばケイ素-酸素結合、アルミニウム-酸素結合、チタン-酸素結合、ジルコニウム-酸素結合等の、いわゆる無機架橋により安定化された材料であるため、高温によっても溶解や分解が起こらず、高湿度でも膨潤が少なく、高濃度酸でも加水分解は極小に押さえられ、かつ、酸化条件でも安定であり、高温作動燃料電池において好適に用いることが出来る。

更に、燃料電池においては、燃料が酸素極側に漏れ出すと出力が低下するため、電解質膜には燃料を透過しないことが望まれる。本発明のように、支持体と電解質を用いる場合には、支持体、電解質それぞれに燃料を遮断する機能が必要であるが、本発明の有機無機複合構造体 (α) は、無機架橋により緻密な構造となっているため、水素ガス等の気体燃料の透過性は極めて低く抑えることが出来る。また、メタノール、ジメチルエーテル、炭化水素等の液体燃料を用いる直接燃料型燃料電池の場合においても、本発明の有機無機複合構造体 (α) は、無機架橋による緻密な構造のため、燃料による支持体の変成、膨潤、あるいは燃料の浸透は極めて少ない。

また更に、電解質材料を支持する支持体は、電解質材料と親和性を有し、電解質材料と十分な密着性を有することも重要な要件である。即ち、支持体と電解質材料が密着性を有していない場合、支持体と電解質材料が、燃料電池の作動における種々のストレスにより界面において剥離や破断が生じる可能性がある。この

ような剥離、破断を生じた場合、剥離、破断によってイオン伝導経路が切断されたり、剥離面を通して燃料が漏れだしたりする可能性がある。本発明の有機無機複合構造体 (α) は、有機部位と無機部位の双方を有し、有機高分子系の電解質、無機系の電解質のいずれとも親和性が良好であり、また、前述のように燃料電池作動条件においても安定した形態を保持し、また、電解質の変形等の応力を分散できるため、剥離、破断が極めて起こりにくいという特徴を有する。前述した特開 2002-83612 号公報では、密着性を確保するために支持体と電解質の結合形成を行っているが、このような方法では、支持体及び電解質の選択幅が限られ、また、結合形成するための活性化（前記公報中ではプラズマ処理等）が必要となるため、工程が煩雑となり、コストの高騰を招くことになる。

これに対し、本発明の有機無機複合構造体 (α) はこれらプラズマ処理等の処理は不要であり、簡易な工程での形成が可能で、コストの高騰を招くことはない。

1-2) 有機無機複合構造体 (α) の構造

本発明のプロトン伝導性膜に用いる有機無機複合構造体 (α) は、金属-酸素結合による架橋構造と有機構造部を有し、当該架橋構造によって内部に形成された空孔が連続的につながった連続細孔構造を有している。

ここで、有機無機複合構造体 (α) 中の金属-酸素結合による架橋構造と有機構造部との比率は、充填するプロトン伝導性構造体 (β)、燃料電池の作動条件（温度、湿度、燃料供給方法等）により、種々選択することが可能である。金属-酸素結合による架橋構造の組成・構造、あるいは有機構造部の組成・構造により、得られる物性は異なるため一概に言えないが、一般的には、架橋構造部が多くなれば耐熱性、膜強度は向上し、一方、有機構造部が多くなれば、可撓性に富んだ物性となる。使用条件、充填する電解質の種類により無機架橋構造部と有機構造部の比率は任意に決定することが出来るが、両者の適度なバランスが得られる比率として、前記有機無機複合構造体 (α) 中の金属原子と炭素原子の原子数比率は、金属原子：炭素原子 = 2 : 1 ~ 1 : 25 の範囲内であることが好ましい。この比率よりも金属原子数が多い配合となると、構造体 (α) が硬く脆くなりす

ぎ、燃料電池への設置時、あるいは燃料電池作動時に、応力による破断が起こる可能性がある。破断すると、そこから燃料の漏れ出しが起こり、いわゆるケミカルショートとなる可能性があるため好ましくない。また、これよりも炭素原子が多い配合となると、架橋の効果が少なくなり、耐熱性、燃料に対する安定性等が低下し、高温作動時における構造体 (α) の変性、変形等の可能性があり、また、燃料による膨潤等が起こり燃料の漏れ出しの一因となる可能性がある。有機無機複合構造体 (α) 中の金属原子と炭素原子の原子数比率は、前期の比率の範囲内であれば使用可能であるが、より好ましくは、金属原子：炭素原子＝1：3～1：15の範囲内である。この範囲内ではより安定で、可撓性のある構造体 (α) を得ることが出来る。

また、前記有機無機複合構造体 (α) 中の金属原子は金属－酸素結合を形成するものであれば特に限定されずに用いることが出来るが、その中でも比較的入手が容易で、取り扱いも簡便なケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウムが好ましく用いることが出来る。更に、これらの中でも、ケイ素は特に安価であり、反応性も穏和で、豊富な種類の構造体が入手可能であることから、特に好ましく用いることが出来る。

このように、本発明に係る架橋構造は、特に好適にはケイ素－酸素結合が用いられるが、コストや製造方法の容易さを犠牲にしない範囲で、前述したケイ素以外の金属、あるいは、リン、硼素などを併用しても良い。

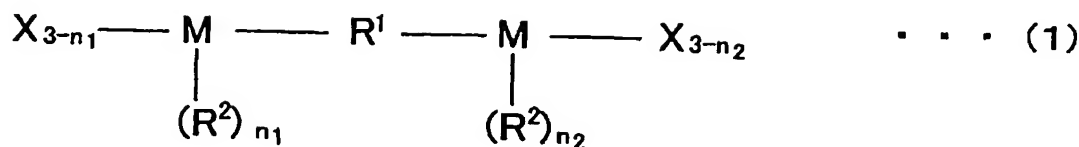
本発明の有機無機複合構造体 (α) は、酸基等を複合してプロトン伝導性を賦与しても良いが、耐熱性、寸法安定性、ガスバリア性を考慮してプロトン伝導性を賦与しないで用いることが好ましい。構造体 (α) がプロトン伝導性を有していない場合、構造体 (α) は非イオン伝導相となるため、膜中の構造体 (α) 体積分率が大きくなると膜全体としてのプロトン伝導性能は低下する。従って、構造体 (α) が有する連続細孔の容量比率（空孔率；プロトン伝導性構造体 (β) が充填される空間）は、特定の比率以上にすることが望ましい。必要な空孔容積比率は充填する電解質の性能に依存するため、一概に言えないが、具体的には20～95容量%の範囲であることが好ましい。空孔容積率が20容量%未満であ

ると、膜中の非イオン伝導部が多くなりすぎ、本発明のプロトン伝導性膜は高いイオン伝導性能を得ることが出来ない。一方、95容量%を超えると、構造体(α)の複合効果が小さくなり、電解質の強化、あるいは応力分散といった能力を発揮できず、プロトン伝導性膜としては物理物性が低下する可能性が高い。

また、本発明の有機無機複合構造体(α)の連続細孔の孔径は、大きすぎると電解質の強化や応力分散の効果が少なくなり、小さくなりすぎると、プロトン伝導性構造体(β)の充填が困難となることから、適度な範囲内であることが好ましい。この範囲は、本発明の有機無機複合構造体(α)の場合には、孔径が0.01~10 μm であることが好ましく、さらには0.05~1 μm がより好ましい。

本発明の有機無機複合構造体(α)は、前述のように、金属-酸素結合による無機架橋構造と有機構造を内包する。この無機架橋構造と有機構造は、お互いに結合していても良く、また、結合していなくても良いが、構造体(α)の安定性、性能均一性等を勘案すると、有機構造と無機架橋構造は共有結合で結合していることが好ましい。有機構造と無機構造との結合は、金属-酸素-炭素(例えばSi-O-C)のように、酸素原子等を介して結合していても良いが、この場合には加水分解等の可能性がある。従ってより好ましくは金属と炭素が直接共有結合していることが好ましい。このような結合としては、例えばSi-C結合、Ti-C結合等があるが、この中でも多岐にわたる化合物が入手可能なSi-C結合を有するものが特に好ましく用いることが出来る。Si-C結合を有する化合物としては、特に限定はなく、モノ、ジ、トリ-アルキルシラン化合物を用いることが出来る。

これらアルキルシラン化合物の中でも特に、構造体(α)中に、次式(1)の構造を有する橋かけ型架橋構造体を含んでいる場合、空孔率、孔径を満足する有機無機複合構造体(α)を形成する能力が高く、好ましく用いることが出来る。式(1)の化合物がこのように特に好ましい構造を形成する理由は、製造時に用いる溶媒との相溶性と反応性のバランスによるものと考えられる。



(但し、式中、Mはケイ素原子、Xは架橋に関与する—O—結合またはOH基、 R^1 は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基、 R^2 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基、 n_1 、 n_2 は0、1又は2で、かつ n_1 、 n_2 の少なくとも1つは1又は2を示す)

ところで、本発明の有機無機複合構造体(α)においては、構造体中に含まれる化学式(1)の橋かけ型架橋構造体において、架橋に関与する基の数が、空孔率、細孔径等に大きく影響することがわかっている。

具体的には、有機無機複合構造体(α)中に、上記式(1)で表される構造体がP種類含まれる場合、各構造体をそれぞれ1, 2, ..., i, ..., Pとし、式(1)の構造体iにおける R^2 基の数を n_1^i 、 n_2^i とすると、各種類の構造中で体架橋に関与する基Xの数は、 $(3-n_1^1) + (3-n_2^1)$, $(3-n_1^2) + (3-n_2^2)$, ..., $(3-n_1^i) + (3-n_2^i)$, ..., $(3-n_1^P) + (3-n_2^P)$ 、即ち $6 - (n_1^1 + n_2^1)$, $6 - (n_1^2 + n_2^2)$, ..., $6 - (n_1^i + n_2^i)$, ..., $6 - (n_1^P + n_2^P)$ で表されることとなる。また、各種類の構造体のモル分率を m_1 , m_2 , ..., m_i , ..., m_P 、ただし、 $m_1 + m_2 + \cdots + m_i + \cdots + m_P = 1.0$ とすると、構造体の架橋に関与する基Xの数は、

$$\sum_{i=1}^P m_i \{6 - (n_1^i + n_2^i)\}$$

(数式I)

(但し、式中、Pは有機無機複合構造体(α)中に含まれる化学式(1)に相当する化合物の種類の数であって1以上の整数を、またiは1～Pまでの整数を示し、 n_1^i 、 n_2^i は、有機無機複合体(α) iにおいて、上記化学式(1)における n_1 、 n_2 を表し、0、1又は2で、かつ n_1^i 、 n_2^i の少なくとも1つは

1又は2であり、 m_i はモル分率を示す)で表わされる。

ここで、発明者らは、種々検討の結果、有機無機複合構造体(α)中に含まれる化学式(1)に相当する全化合物中の有機基の数 n_1 、 n_2 は、2.9～3.5において好ましい構造が得られることを明らかにした。

この値が、2.9～3.5となる場合、即ち次の数式(II)；

$$\sum_{i=1}^P m_i \{6 - (n_1^i + n_2^i)\} = a$$

$$a: 2.9 < a < 3.5$$

数式(I I)

(但し、式中、 P は有機無機複合構造体(α)中に含まれる化学式(1)に相当する化合物の種類の数であって1以上の整数を、また i は1～ P までの整数を示し、 n_1^i 、 n_2^i は、有機無機複合体(α) i において、上記化学式(1)における n_1 、 n_2 を表し、0、1又は2で、かつ n_1^i 、 n_2^i の少なくとも1つは1又は2であり、 m_i はモル分率を示す)を満足することを意味するものである。

特に、数式(I I)が3.0であるときには、連続細孔構造が出来やすいため、3.0に近い程好ましい。

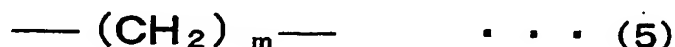
また、化学式(1)の橋かけ型架橋構造体において、例えば片末端は架橋基数が0で、反対側の末端に架橋基が3存在する場合も考えられるが、この場合には連続細孔構造をとりにくいため、 n_1 、 n_2 の少なくとも1つは1又は2である事が好ましい。

複数の、異なった架橋基数を有する化学式(1)に相当する橋かけ型架橋構造体が混在していると、上記式の値の調整が容易であり、その結果、膜の空孔構造、柔軟性などを調整することが可能となる。また、有機鎖長、置換基の種類等の異なった橋かけ型架橋構造体を混合することによっても、所望する物性の調整が可能となる。

また、化学式(1)において、 R^1 は、炭素原子を有する分子鎖であって、得られる膜の可撓性や架橋密度を制御する機能を有する。 R^1 に炭素原子を含まない場合には、可撓性が発現できなくなったり、不安定な化合物となったりする可

能性があり、一方、炭素数が50より多くなると架橋が不十分となり耐熱性に乏しくなるため、 R^1 は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基であることが好ましく、さらに炭素数4～12であることが更に好ましい。

また、 R^1 は炭化水素鎖である場合が好ましい。これは R^1 がヘテロ原子を有していた場合には、酸、または熱により、化合物が切断される可能性があるからである。一方、炭化水素鎖の場合には、酸による攻撃を受けにくい。このような炭化水素類としては、例えば、アルキレン鎖、含芳香族鎖等が挙げられる。これらの炭化水素類の中で、特に好適には、分岐鎖を有さないポリメチレン鎖からなる直鎖状分子鎖があげられる。分岐鎖を有さないポリメチレン鎖とは、次式；



(但し、 m は1～20の整数を示す)

で表される化合物を指す。

R^1 が化学式(5)に示したような直鎖状のポリメチレン鎖である化合物基の場合には、酸やラジカル等による攻撃に対して安定であり、耐熱性燃料電池用のプロトン伝導性膜として好ましく用いることができる。

更に、直鎖状ポリメチレン鎖が屈曲可能な構造であるために、得られる膜に適度な柔軟性を付与することが可能であり、緻密性などの調整も可能となる。これらの調整は、主としてポリメチレン鎖の分子長により影響される。

例えば、上記化学式(5)中のポリメチレンの分子長(m)としては、1～20が入手が容易であり、また、適度な可撓性と架橋密度を有する構造体となることから、好適に用いられる。更に好適には、 m が4～12の範囲であり、例えば、 m が8のオクタメチレン基は市販原料を用いることが出来るため、好適に用いることが出来る。これらは耐熱性、可撓性、燃料ガスバリア性のいずれの性能も満足することができる。

これに対し、例えば、 R^1 に分岐鎖がある場合には、その部分のメチン水素が、燃料電池作動時に生じる活性ラジカル等による引き抜きを受け、その結果、そのまま切断されたり、あるいは不飽和結合を生成して更に酸化により切断される可

能性がある。

また、 R^1 に、芳香族化合物基を含有していてもよいが、芳香族とケイ素原子が直接結合している場合には、芳香族環がカチオン化してケイ素原子との結合が切断される可能性があり、また、メチレン基を介した結合の場合にもベンジル位が活性点となり、長時間の使用の際には分解や反応等が生じる可能性がある。

R^1 にヘテロ原子、芳香環、分岐構造を有するものであっても、構造体 (α) の物性を損なわない範囲であれば加えても良いが、 R^1 は直鎖状メチレンを主体とすることが好ましく、全て直鎖状メチレンであることがより好ましい。

前述の通り、有機無機複合構造体 (α) は、橋かけ型架橋構造体に限定されるものではなく、種々の金属-酸素結合を有しているもの、あるいは金属-酸素結合を有し、かつ、有機基を含んでいるものを用いることが出来るが、微細孔を安定して形成するためには、有機無機複合構造体 (α) 中に橋かけ型架橋構造体を好ましくは50wt%以上、更に好ましくは80wt%以上、含むことが好ましい。これらの重量%は、製造時の原料配合により調整することが可能である。

有機無機複合構造体 (α) 中における橋かけ型架橋剤以外の材料としては、例えばチタン、ジルコニウム、アルミニウムなどの金属-酸素架橋構造体、さらにはケイ素-金属架橋構造体およびそのモノアルキル、ジアルキル等のアルキル置換体等があげられる。

2. プロトン伝導性構造体 (β)

2-1) プロトン伝導性構造体 (β) の特性

本発明のプロトン伝導性膜は、金属-酸素結合による架橋構造を有し、当該架橋構造によって内部に形成された空孔が連続的につながった連続細孔構造を有する有機無機複合構造体 (α) からなる支持体構造体に、酸基を含有する酸含有構造体を含むプロトン伝導性構造体 (β) を充填してなるものである。

ここで、プロトン伝導性構造体 (β) は、アノードからカソードへのプロトン伝導の主役を担う材料である。プロトン伝導性材料は、既に多くのものが知られており、例えば、フッ素樹脂側鎖にスルホン酸を導入したNafion (DuP

o n t 社登録商標)、A c i p l e x (旭化成社登録商標)、F r e m i o n (旭硝子社登録商標)のほか、芳香族系高分子側鎖にスルホン酸を導入したものなどが種々知られている。本発明のプロトン伝導性膜においては、これら公知のプロトン伝導性材料を有機無機複合構造体 (α) に導入してもよく、この場合においても有機無機複合構造体 (α) の強化機能、応力分散機能、高温・高湿度・高濃度酸・酸化に対する耐久性、燃料バリア性、電解質との親和性など、多くの利点を享受できる。

一方、本発明のプロトン伝導性膜において、より好ましいプロトン伝導性構造体 (β) は架橋構造を有するものである。この架橋構造は、本発明のプロトン伝導性膜にとって重要な構成要素であり、膜の機械的強度、耐熱性、耐久性、寸法安定性等を担う役割を果たす。

従来のフッ素樹脂系膜や、芳香族分子構造を主鎖に有する高分子材料からなるプロトン伝導性膜は、いずれも架橋構造を有していない。このため、高温ではクリープ現象などにより、膜の構造が大きく変化する、その結果、高温における燃料電池の動作が不安定となる。

例えば、フッ素樹脂系膜の代表例である N a f i o n (登録商標) 膜 (D u P o n t 社製) は、乾燥時には強く柔軟な膜であるが、湿潤時には大きく膨潤する。このように、乾燥時と湿潤時の膜の寸法が大きく異なることは、膜-電極接合体 (以下、M E A と略称する場合がある) の製造が困難であるばかりではなく、燃料電池作動時にも作動状態変化による燃料電池内部の温湿度変化に応じて常に膜が伸び縮みするため、膜の破断や M E A の破壊が生じる可能性がある。さらに、膨潤時には膜が弱くなるため、前述の寸法変化だけではなく、燃料電池内で差圧が発生した場合などに膜の破れなどが生じる危険性がある。

N a f i o n 膜を湿潤状態で、例えば 150℃程度の高温を長時間与え続けると、ゼリー状になって膜自体が崩壊するため、燃料電池膜として用いることはできなくなる。また、120℃程度の温度であっても、クリープ現象により膨潤状態へと変成が起こる。一旦変成すると、燃料電池の作動条件変化により膜が乾燥した場合、硬く脆い膜となり、膜の破断や割れ、さらには膜-電極接合体の破壊

が起こる可能性がある。これは、芳香族分子構造を主鎖に有する膜においても同様に起こる。このような場合には、電解質が有機無機複合構造体 (α) に保持されていたとしても、電解質の変質自体への改良効果はなく、電解質が脱落したり、細孔内で電解質が破断したりして、プロトン伝導性能の低下や燃料ガスのリークなどが起こる可能性がある。

しかしながら、架橋構造を導入することにより、これらの課題は解決することができる。即ち、架橋構造を十分な密度で導入すると、湿潤状態であっても、乾燥状態であっても、大きな寸法変化が見られなくなり、強度変化も生じなくなる。

このような架橋構造を形成するためには、例えばエポキシ樹脂、架橋性アクリル樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などの有機架橋材料を用いることもできるが、燃料電池膜の様に強い酸性（プロトン存在）条件下で、高温高湿にさらされる場合には長時間の安定性を得ることは困難である。

これに対して、金属－酸素結合、例えばケイ素－酸素結合、アルミニウム－酸素結合、チタン－酸素結合、ジルコニウム－酸素結合などかならなる架橋構造は、これらの強酸、高温高湿度環境下でも比較的安定であり、燃料電池膜内部の架橋構造としては好適に用いることができる。特に、ケイ素－酸素結合は、容易に得ることができ、更に安価であるため、特に好適に用いることができる。

本発明の架橋構造としては、主にケイ素－酸素結合が用いられるが、コストや製造方法の容易さを犠牲にしない範囲で、前述したケイ素以外の金属－酸素結合、或いは、リン－酸素結合、硼素－酸素結合などを併用していてもよい。「ケイ素以外の金属－酸素結合」、「リン－酸素結合」、「硼素－酸素結合」等を併用する場合には、架橋構造中におけるケイ素－酸素結合の割合は特に限定されないが、“ケイ素”と“酸素に結合するケイ素以外の元素（ケイ素以外の金属、リン、硼素等）”の原子比率は、全金属原子 100 mol %とした場合、通常 50 mol %以上、好ましくは 70 mol %以上、さらに好ましくは 80 mol %以上である。

このような無機架橋を構造安定化するだけの量導入すると、硬く脆い材料となり、単独膜としては取り扱いが困難となる場合がある。この場合においても、有機無機複合構造体 (α) の細孔内にプロトン伝導性構造体 (β) が充填されてい

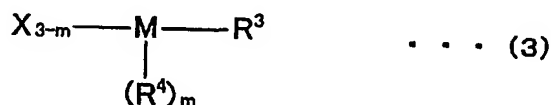
ると、有機無機複合構造体（ α ）の可撓性により応力が分散され、取り扱いが容易なプロトン伝導性膜を得ることが出来る。

2-2) プロトン伝導性構造体（ β ）の構造

プロトン伝導性膜が高伝導を示し、かつ、耐熱性、耐久性、寸法安定性、及び燃料バリア性を示すためには、次の要件を具備するのが好ましい。

- 1) 高濃度に強酸基が存在する。
- 2) 適度な架橋構造を有する。

プロトン伝導性構造体（ β ）は、プロトン伝導性を有するものであれば特に制限はないが、上記条件を鑑み、好ましくは酸基を有し、かつ、Si-O結合により膜の架橋構造と結合している、例えば、次の化学式（3）で表される構造を有する酸基含有構造体（A）を含んでいることが好ましい。



（但し、式中、Mはケイ素元素、Xは架橋に関与する-O-結合またはOH基、 R^3 は少なくとも一つの酸基を有する分子鎖基を表し、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、mは0、1又は2を示す。）

ここで R^3 は、少なくとも1以上の酸基を有しており、共有結合により架橋基へと結合している基である。酸基としては、スルホン酸、ホスホン酸、カルボン酸、硫酸、リン酸、硼酸など、種々の酸を用いることができるが、特にpKaが低く、膜中プロトン濃度を十分に確保可能で熱的にも安定なスルホン酸が好ましく用いられる。

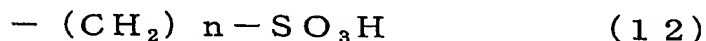
また、本発明のプロトン伝導性膜は、有機無機複合構造体（ α ）に、酸基を含有する酸含有構造体を含むプロトン伝導性構造体（ β ）を充填、具体的には（ α ）に（ β ）が相互に侵入しあった構造物である。

燃料電池用プロトン伝導性膜は、プロトンを効率的に伝導することが必要であり、基本的には膜中のプロトン濃度、伝達媒体（例えば水）の量と移動のしやす

さに依存するので、膜中にはプロトンが高濃度で存在することが望ましく、このためには、膜中にできるだけ多量の酸基を配置させる必要がある。

かかる酸基は、燃料電池に供給される水、あるいは燃料電池作動時に生じる水等により膜中から抽出され、散逸してしまうと、膜中のプロトン濃度が減少し、その結果、プロトン伝導性が低下する。このため、酸は、イオン相互作用等で膜中に保持するのではなく、長期でも安定的に膜中に存在するように、共有結合で酸を固定することが好ましい。

従って、プロトン伝導性構造体（ β ）に含まれる酸基含有構造体（A）は、スルホン酸を有し、かつ、金属—酸素架橋と結合している構造を有している事が好ましく、化学式（3）における R^3 が次化学式（12）で表される構造を有することが好ましい。



（式中、 n は1～20の整数である。）

ここで、スルホン酸と架橋構造を結合する構造体は特に限定されないが、本発明の目的から、耐熱性、耐酸性、耐酸化性等に優れている必要があるため、有機無機複合構造体（ α ）中の有機基と同様、メチレン鎖が好ましく用いることが出来る。

ここで、メチレン鎖は、分岐していないこと、更にスルホン酸基がポリメチレン鎖の末端に存在することが好ましい。

これは、メチレン鎖が分岐していると、分岐部のメチン構造体が酸化やラジカル反応を受けやすく、その結果、スルホン酸の膜からの散逸がおこり好ましくない。また、スルホン酸がメチレン鎖の末端ではなく途中に存在する場合にも、スルホン酸結合部がメチン構造となるため、分岐している場合と同様に酸化などによるスルホン酸の脱離、散逸を招くからである。

更に、スルホン酸と架橋構造を結合する酸基含有構造体（A）は、芳香族環を含まないことが好ましい。このような芳香族化合物の直接スルホン化は合成も容易であるが、逆に脱離するのも容易であるという欠点を有するからであり、本発明の目的とする高温高湿度下での燃料電池運転を行った場合、容易に脱スルホン

反応が起こり、伝導性が低下してしまうからである。

また、直接的なスルホン化ではなく、例えば1, 3-プロパンスルツトンのような化合物の付加により、芳香族環から数個のメチレン鎖を介してスルホン基を調製する方法も知られている（緒方ら、*Polymer Preprint, Japan*, 46（1997）第1867頁）が、芳香環に隣接したメチレンがいわゆるベンジル位と称される活性な部位となり、ベンジル位を基点とした分解などによる酸の脱離が起こり、その結果、プロトン伝導度が大きく低下する可能性が高く、本発明における酸結合構造としては好ましくない。

従って、本発明で好ましく用いられる酸基含有構造体（A）の酸基結合構造は、上記化学式（3）および（12）で示される構造のものである。

また、上記化学式（12）中、 n は1～20、より好ましくは、 n は1～12である。

n が0、即ち、ケイ素原子に直接スルホン基が結合したものは、加水分解されやすいため好ましくなく、 n が20を超えるものは、膜の架橋密度を低下させるため好ましくない。

このうち、 n が3の構造体の原料となる3-トリヒドロキシシリルプロピルスルホン酸はゲレスト（Gelest）社より市販されており、また、臭化アリルを原料とした合成法も確立されており、入手が容易であるため特に好ましく用いることができる。

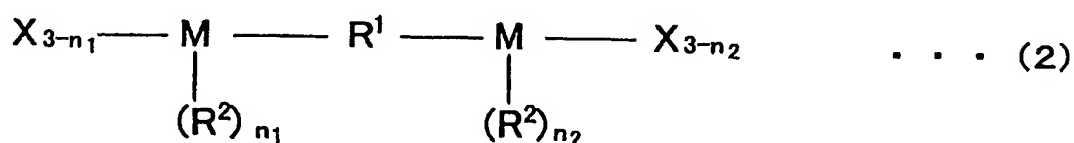
また、酸基含有構造体（A）中のケイ素原子が架橋に関与する官能基は、2又は3が好ましく用いられる。架橋に関与する官能基が1の場合でも用いることができるが、この場合には架橋結合を封止する構造となるため、十分な酸量を確保するために構造体（A）を大量に導入すると架橋不足となり、膜とならなかったり、耐久性の低い膜になる。架橋に関与する官能基が1の場合でも、膜物性に大きな影響のない範囲で導入することは可能である。一方、架橋に関与する官能基が3の場合には、高い架橋密度が達成できるため、特に好ましく用いることができる。ケイ素原子が架橋に関与する官能基を2有するものは、直鎖状の構造となるため、他の架橋性構造体や架橋基に関与する官能基が3の構造体（A）を併用

することが好ましい。ここで、酸基含有構造体（A）のケイ素原子に架橋に関与する官能基が2存在するものについては、架橋基との結合及びメチレン基を介してスルホン酸基を有する結合の他に、アルキル基など高温、高湿、強酸条件で安定な置換基から選ばれる任意の置換基を配することができ、その中でもメチル基が原料入手容易で好ましく用いることができる。

また、酸基含有構造体（A）のケイ素原子上に架橋構造との結合反応が完結していないOH基が残存していてもよい。

さらに、プロトン伝導性構造体（β）には酸基含有構造体（A）以外に、金属－酸素結合構造体（B）を含有していても良い。酸基含有構造体以外に別途金属－酸素結合構造体（B）を導入することにより、架橋密度等の調整が可能となり、プロトン伝導性構造体（β）全体としての物性（例えば可撓性など）を必要に応じて変化させることが可能となる。

ここで、金属－酸素結合構造体（B）は、金属－酸素結合を形成するものであれば特に制限はないが、一例として、次の化学式（2）に示される構造体を用いることができる。



（但し、式中、Mは金属原子、Xは架橋に関与する－O－結合またはOH基、 R^1 は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基、 R^2 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、 n_1 、 n_2 は0、1又は2を示す。）

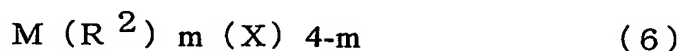
化学式（2）の化合物は、有機無機複合構造体（α）にて用いた橋かけ型架橋構造体（1）と同じ構造体である。この化合物を用いると、有機無機複合構造体（α）とプロトン伝導性構造体（β）が同種の材料を含んでいることから、（α）と（β）の密着力が良好であり、また、プロトン伝導性構造体（β）には適度な可撓性を賦与することが可能である。

化学式（2）の化合物における R^1 は、有機無機複合構造体（α）の場合と同

様に、高温、強酸、酸化条件下においてはメチレン鎖であることが好ましく、また、メチレン鎖長も同様に、好ましくは1～50、より好ましくは4～12である。

なお、プロトン伝導性構造体（ β ）で橋かけ型架橋構造体（2）を用いる場合には、有機無機複合構造体（ α ）の場合のような末端架橋数の制限はなく、求める物性に応じて自由に選択することが出来る。

また、金属－酸素結合構造体（B）としては、次の化学式（6）で示される化合物を用いても良い。



（但し、式中、Mは金属原子であり、Xは架橋に関与する－O－結合またはOH基、 R^2 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、mは0、1又は2を示す）

ここで、金属原子Mとしてはアルミニウム、チタン、ジルコニウム、ケイ素を好ましく用いることができるが、このうち、安価で反応調整が容易であり、更に、多くの誘導体を使用することが可能なケイ素が特に好ましく用いることが出来る。架橋基の数（ $4-m$ ）は1～4の任意の整数を取ることが可能であるが、架橋基の数が多い方がより耐熱性等が良好となるため、架橋基の数は4（即ち、 $m=0$ ）のものが好ましく用いることが出来る。一方、プロトン伝導性構造体（ β ）に可撓性を賦与したい場合には、置換基の数が2～3（即ち、 $m=1\sim2$ ）のものをを用いることが出来る。式（6）中の R^2 は任意の有機基を含むものであればよいが、高温安定性、架橋基密度を勘案すると、メチル、エチル、プロピル、フェニル等の置換基を好ましく用いることが出来る。

金属－酸素結合構造体（B）は、前にあげた橋かけ型架橋構造（2）のもの、化学式（6）で示される構造のものを混合して用いても良く、また、複数の橋かけ型架橋構造体（2）、あるいは複数の化学式（6）で示される構造体のものを含んでいても良い。

プロトン伝導性構造体 (β) 中の酸基含有構造体 (A) と金属-酸素結合構造体 (B) の比率は、用途に応じて任意に決定することが出来るが、酸基含有構造体 (A) が多ければプロトン伝導性が向上し、一方、金属-酸素結合構造体 (B) が多ければ構造安定性を増すことができる。従って、使用条件により (A) と (B) の比率は適宜決定されるため、一概には言えないが、一般的には (β) 中の (B) の重量比は 0 ~ 95 % であることが好ましい。 (B) を含まない場合には、プロトン伝導性能は極大となるが、耐久性や物性が低下するため、穏和な燃料電池作動条件に適し、また、 (B) の比率が大きくなれば耐久性や物性の調整が可能となるため、より過酷な燃料電池作動条件にも耐えうるプロトン伝導性膜を得ることが出来る。しかしながら、 (B) の重量比が 95 % を超えるとプロトン伝導性が低くなりすぎるため、好ましくない。

また、プロトン伝導性構造体 (β) 中の酸基含有構造体 (A) と金属-酸素結合構造体 (B) は各々均一に分散していても、また、各々局在化した相構造となっていて良い。均一分散の場合は安定性が良好であり、また、局在化している場合には伝導性能が向上する。

3. プロトン伝導性膜の製造方法

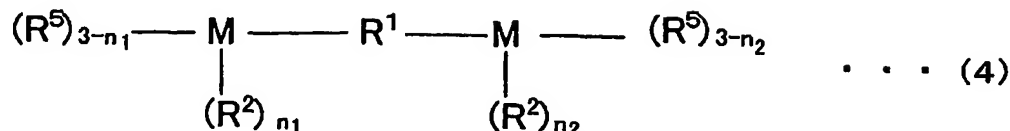
本発明のプロトン伝導性膜の製造方法は特に限定されないが、有機無機複合構造体 (α) をあらかじめ作製し、これに対し、プロトン伝導性構造体 (β) の原料組成物を充填する方法が好ましく用いることが出来る。

3-1) 有機無機複合構造体 (α) の製造方法

有機無機複合構造体 (α) は、末端に架橋性シリル基とこれに共有結合した炭素原子とを有する有機無機複合架橋性化合物 (C) を含有する混合物を調製する工程と、該混合物を成膜する工程と、該成膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び／又は縮合させる工程とを含む方法により製造される。

ここで、有機無機複合架橋性化合物 (C) は、架橋性シリル基とこれに共有結合した炭素原子とを有するものであれば特に限定はないが、その中でも特に、橋

かけ型架橋構造体の原料となる、下記の式（４）であらわされる橋かけ型架橋剤を用いることが出来る。



（但し、式中、Mはケイ素原子、 R^5 は C_1 , OCH_3 , OC_2H_5 , OC_3H_7 , OC_4H_9 , OC_6H_5 , OH 又は $OCOCH_3$ 基を示し、 R^1 は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基、 R^2 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基、 n_1 、 n_2 は0、1又は2で、かつ n_1 、 n_2 の少なくとも1つは1又は2を示す）

ここで、化学式（４）で示される化合物は、有機無機複合構造体（ α ）で述べた化学式（１）の橋かけ型架橋構造体の原料となるものであるから、架橋関与基Xの元となる加水分解基 R^5 の数は数式（II）においてaが2.9～3.5の間であることが好ましく、より好ましくは3.0に近い値である。

$$\sum_{i=1}^P m_i \{6 - (n_1^i + n_2^i)\} = a$$

$$a: 2.9 < a < 3.5$$

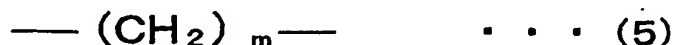
数式（II）

（但し、式中、Pは有機無機複合架橋性化合物（C）の種類の数であって1以上の整数を、またiは1～Pまでの整数を示し、 n_1^i 、 n_2^i は、有機無機複合架橋性化合物（C）iにおいて、上記化学式（４）における n_1 、 n_2 を表し、0、1又は2で、かつ n_1^i 、 n_2^i の少なくとも1つは1又は2であり、 m_i はモル分率を示す）

また、 n_1 、 n_2 の少なくとも1つは1又は2である事が好ましいことや、複数の異なった加水分解基数を有する化学式（４）に相当する橋かけ型架橋剤が混在している事が好ましい点も同様である。

さらには、 R^1 は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基であることが好ましく、さらに炭素数4～12であることが更に好ましいこと、あるいは、 R^1 は炭

化水素鎖である場合が好ましい点も同様であり、炭化水素の中でも、化学式 (5) で示される分岐鎖を有さないポリメチレン鎖からなる直鎖状分子鎖が好適に用いられる点も同様である。



(但し、 m は1～20の整数を示す)

ここにおいても、 R^1 にヘテロ原子、芳香環、分岐構造を有するものであっても、構造体 (α) の物性を損なわない範囲であれば加えても良いが、 R^1 は直鎖状メチレンを主体とすること望ましく、全て直鎖状メチレンであることがより望ましい。

上記式 (4) で表される橋かけ架橋剤は、市場で入手できるものを使用することができ、また、相当する不飽和結合を有する化合物の加水分解性シリル基のヒドロシリル化反応によりを合成して使用することも可能である。

市販で入手可能なものとしては、例えば、ポリメチレン (R^1) がエチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ノナメチレンのものは、ゲレスト (Gelest) 社より市販されている。

また、合成可能なものの例としては、1, 3-ブタジエンや1, 9-デカジエン、1, 13-テトラデカジエンなどにヒドロシリル化反応を行うことにより、 R^1 がテトラメチレン、デカメチレン、テトラデカメチレンに対応する原料が容易に合成でき、炭素数が20までのポリメチレン鎖であれば、対応するジエン化合物のヒドロシリル化反応により化学式 (4) に相当する架橋剤を得ることができる。

具体的な化合物の例示としては、ビス (ジエトキシメチルシリル) エタン、ビス (ジエトキシメチルシリル) ヘキサン、ビス (ジエトキシメチルシリル) オクタン、ビス (ジエトキシメチルシリル) ノナンや、ビス (ジメチルエトキシシリル) エタン、ビス (ジメチルエトキシシリル) ヘキサン、ビス (ジメチルエトキシシリル) オクタン等が挙げられ、これらを単独または混合して用いることができる。

また、前述の通り、有機無機複合構造体 (α) は、橋かけ型架橋構造体に限定されるものではなく、種々の金属-酸素結合を有しているもの、あるいは金属-酸素結合を有し、かつ、有機基を含んでいるものを用いることが出来、その例として、チタンテトラブトキシド、チタンテトラプロポキシド等のチタンアルコキシド類、ジルコニウムテトライソプロポキシド等のジルコニウムアルコキシド類、アルミニウムトリイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシド類などの加水分解性金属化合物、あるいはそれらの錯体を混在させても良いし、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどのテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどのモノアルキル置換アルコキシシラン類、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルトリメトキシシランなどのジアルキル置換アルコキシシラン類、あるいはそれらのオリゴマーなどを加えても良い。

しかしながら、微細孔を安定して形成するためには、有機無機複合構造体 (α) 中に橋かけ型架橋剤 (4) を好ましくは 50 wt % 以上、更に好ましくは 80 wt % 以上、含むことが好ましい点も前述の通りである。この重量%は、これらの原料配合により調整することが可能である。

本発明の有機無機複合構造体 (α) は、例えば化学式 (4) に示されるような末端に架橋性シリル基とこれに共有結合した炭素原子とを有する有機無機複合架橋性化合物 (C) を含有する混合物を調製する工程を含むが、この混合工程は、任意の方法を用いることが出来る。この任意の方法とは、通常の攪拌羽根あるいは攪拌棒を用いる方法、ディゾルバを用いる方法、振動法、超音波法などであるが、これに限定されることはなく、均一に混合する方法であればよい。

また、混合に際し、必要に応じて、適当な溶媒と混合することが好ましい。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類が使用できるが、用いる原料混合物が均一に溶解できれば特に限定されない。

また、その溶媒量は、有機無機複合架橋性化合物 (C) の固形分 (g) に対して、0.5 ~ 10 ml / g、好ましくは 1 ~ 5 ml / g であることが、連続細孔

構造を形成するために望ましい。

具体的には、上記範囲の量より少ないと、得られる構造体 (α) 中に、連続細孔構造を形成しにくく、また形成しても空孔率が小さくなり、逆に多くなると得られる構造体 (α) が連続細孔構造を形成しにくくなり、形成しても支持体としての強度を満足できない。

さらに、本発明の目的を損なわない範囲内で、補強材、柔軟化剤、界面活性剤、分散剤、反応促進剤、安定剤、着色剤、酸化防止剤、無機又は有機充填剤などの他の任意成分を添加することができる。

次いで、構造体 (α) を製造するにあたり、前記工程により得られた有機無機複合架橋性化合物 (C) 混合溶液を、キャスト法やコート法等の公知の方法により膜状とする。

膜状にする方法としては、均一な膜を得ることができる方法であれば、特に制限はなく、任意の方法を用いることができる。

また、製膜する厚みは、結果として得られるプロトン伝導性膜の、プロトン伝導性と燃料の透過性、膜の機械的強度から、適宜決定されるものであり、一概には規定できないが、一般的には、乾燥厚みが $10\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ 、特に好適には乾燥厚みが $30 \sim 300\ \text{nm}$ の厚みを有することが望ましい。

次いで、製膜された有機無機複合架橋性化合物 (C) 中に含有される架橋性シリル基を、いわゆるゾルーゲル (sol-gel) 反応により、具体的には化合物 (C) 中の加水分解性シリル基を加水分解して縮合させることにより、または架橋性シリル基がシラノール基やシラノレート基の場合には縮合のみさせて、ケイ素-酸素結合からなる架橋構造を形成させて、有機無機複合体である支持体 (α) を得る。この際、チタン、ジルコニウム、アルミニウム等のアルコキシド類を添加していても同様の反応により加水分解、縮合を行うことができる。

ここで、有機無機複合構造体 (α) 中に形成される、上記細孔径及び空孔率を有する連続細孔構造は、上記縮合反応による支持体の分子量の増加に伴う、上記溶媒との相分離を利用して形成されるものである。従って、3次元網目構造の形成には、加水分解率と縮合反応速度が大きく関与し、温度、触媒濃度を適切に調

節する必要がある。

上記反応工程では、キャスト後、相分離による連続細孔構造形成時の温度は、5℃～溶媒の沸点、好ましくは10～40℃が選定される。引き続き、架橋を固定化するために、溶媒の沸点～300℃、好ましくは100～200℃で養生することにより、3次元網目構造を有する支持体(α)膜を得ることができる。

得られる本発明のプロトン伝導性膜を、100℃以上の高温で用いる場合には、使用温度以上の温度条件で加熱して架橋させることが好ましい。かかる加熱は、架橋工程を100～300℃で行っても、または架橋反応を、例えば5～40℃で2時間以上かけてゾルーゲル硬化し、その後に更に100～300℃、好ましくは100～200℃の養生を行なっても、架橋構造を固定化させることができる。温度が低すぎると架橋反応が遅くなり、高すぎると有機部が劣化する恐れがあるため、上記範囲で実施されることが望ましい。

加熱方法は、オープンによる加熱、オートクレープによる加圧加熱、遠赤外線加熱、電磁誘導加熱、マイクロ波加熱などの公知の方法を単独で、または併用して用いても良い。

また、加水分解や縮合反応を効率的に行うために、あらかじめ混合溶液に水を添加したり、水蒸気下で加熱をしながら架橋反応を実施してもよい。

さらに、有機無機複合架橋性化合物(C)中に含有される架橋性シリル基の加水分解・縮合反応を加速するために、予め反応系内に触媒として塩酸、硫酸、リン酸等のブレンステッド酸を添加することが望ましい。また、塩基によっても架橋構造の生成が加速できるため、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム等の塩基触媒を用いてもよいが、3次元網目構造を有する架橋構造支持体(α)の形成にはブレンステッド酸触媒が好適に用いられる。

前記ブレンステッド酸触媒を水溶液として用いるときは、その濃度が5規定以上でかつ10規定未満が好ましい。かかる範囲の濃度より少ないと反応が遅くなり、所望する網目構造を得ることが難しく、一方、かかる範囲以上の濃度となると、逆に反応が速すぎて、所望する網目構造を形成することが困難となり好ましくない。

更に、かかるブレンステッド酸触媒の添加量は、下記の数式で表される関係を満足するものが好適な量である。

$$0.5 \leq \frac{z(\sigma_c - N_c \times M_c)}{M_s \times 2(3-n)x} \leq 1.5$$

(数式III)

(但し、上記式中、(4)の添加量：x (mol)、 R^5 のモル数：2(3-n)x (mol)、触媒の添加量：z (l)、触媒の比重： σ_c 、触媒の濃度： N_c (規定)、触媒の分子量： M_c 、水の分子量： M_s を示す。)

添加するブレンステッド酸触媒の添加量が上記数式(III)を満足する添加量より少ないと、加水分解率が小さすぎて架橋密度が小さくなり、これより大きいと添加水が多くなり、3次元網目構造を形成しない。

ここで、上記数式(III)中、数値0.5及び1.5はそれぞれ、架橋性シリル基に対するブレンステッド酸触媒水溶液中の水の当量数を表し、数値1.0の場合は、すべての架橋基を加水分解する場合と等量の水が添加されることを意味する。

また、ブレンステッド酸を添加して反応を促進する当該工程においては、温度が高すぎると反応が進み過ぎハンドリングが困難になるため、溶媒の凝固点以上で溶媒の沸点未満の温度、好ましくは0～約40℃付近の温度で実施することが好ましい。

このようにして得られた支持体としての有機無機複合構造体(α)膜は、必要に応じて、蒸留水、イオン交換水などの金属イオンを含まない水を用いて水洗することができる。

さらに、得られた有機無機複合構造体(α)膜に、更に紫外線や電子線を照射し、架橋を完結させることもできる。

またここで用いる有機無機複合構造体(α)は本来プロトン伝導性構造体(β)との密着性がよいものであるが、プラズマ処理、コロナ処理等の表面処理を施すことにより、更に密着性を向上することができる。

3-2) プロトン伝導性構造体との複合方法 (1)

本発明のプロトン伝導性膜は、有機無機複合構造体 (α) の微細孔中にプロトン伝導性構造体 (β) を充填することにより製造される。

プロトン伝導性構造体 (β) は、既存の非架橋電解質樹脂 (例えばスルホン酸を側鎖に導入したフッ素樹脂) 等を用いる場合には、溶媒等に溶解した樹脂を有機無機複合構造体 (α) 中に充填し、溶媒を加熱や減圧等により除くことにより、容易に製造できる。

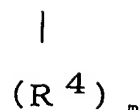
しかしながら、本発明のプロトン伝導性膜においては高温作動燃料電池、及び直接燃料 (メタノールなど) 型燃料電池用のプロトン伝導性膜として用いることを目的としていることから、より高温で安定かつ、溶媒による膜の膨潤等が少ないプロトン伝導性構造体 (β) を用いることが好ましく、このため、架橋構造を導入する事が好ましい。架橋構造を有するプロトン伝導性膜は、架橋した状態で有機無機複合構造体 (α) の微細孔中に充填することは困難である。これは、架橋した状態はプロトン伝導性構造体 (β) が安定化された状態となるため、溶媒に不溶であり、不融であり、細孔内に充填する自由度を有さないためである。

従って、有機無機複合構造体 (α) の微細孔中に架橋構造を有するプロトン伝導性構造体 (β) を充填する場合には、架橋反応性を有するプロトン伝導性構造体の前駆体原料を (α) 中に充填し、充填後に架橋反応を行うことが望ましい。

即ち、本発明のプロトン伝導性膜の製造方法は、好ましくは、当該有機無機複合構造体 (α) 中に、少なくとも架橋性シリル基と酸基を含む酸基含有化合物 (D) を含む混合物を充填して、該充填された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び／又は縮合させることにより有機無機複合構造体 (α) の内部でプロトン伝導性構造体 (β) の架橋構造を形成する工程とを含む方法である。

ここで、酸基含有化合物 (D) としては、架橋可能なシリル基を含有し、かつ、酸基を含有していれば特に限定されないが、例えば次式 (7) で表される化合物が例示される。





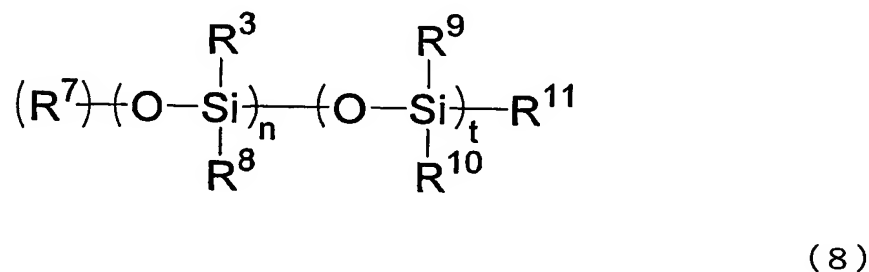
(但し、式中、 R^6 : OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 のいずれかの基、 R^3 : 少なくとも一つの酸基を有する分子鎖基、 R^4 : メチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、 m は0、1又は2を示す)

これは、化学式(3)で示された酸基含有構造体(A)の原料となる化合物である。

従って、 R^3 が有する酸基としては、上記式(3)中のものと同様のものを用いることができ、熱的にも安定なスルホン酸が好ましく用いられる。

また、化学式(7)に相当する化合物は、あらかじめ縮合を行ったオリゴマー体でも良い。オリゴマーを用いる場合には、(7)の化合物の単独オリゴマーであっても、また、他の架橋剤との混合オリゴマーであっても良い。

例えば、前記酸基含有化合物(D)が次の式(8)で表される構造を有するものを含む場合も有効である。



(但し、式中、 R^3 : 少なくとも1つの酸基を有する分子鎖基、

R^7 : H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 及び C_6H_5 からなる群より選ばれた基であり、部分的に $-Si$ 結合となった分岐構造、あるいは分子内環状構造を有していてもよい。

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} : R^3 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、 OC_6H_5 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_5 からなる群より選ばれた基であり、部分的に $-OSi$ 結合となった分岐構造、あるいは分子内環状構造を有していてもよい。

n : 1 ~ 50 の整数

t : 0 ~ 50 の整数

$n + t \leq 100$

また n 、 t については同一であっても異なる値を持つ化合物の集合体であってもよい)

このようにあらかじめ重合あるいは縮合させたオリゴマーを用いることにより、一気に反応することなく、順次重合あるいは縮合するため、縮合時の収縮を低減することができる。従って、有機無機複合構造体 (α) 内へのプロトン伝導性構造体 (β) の充填をより容易に行なうことができ、安定的な製造が可能となる。

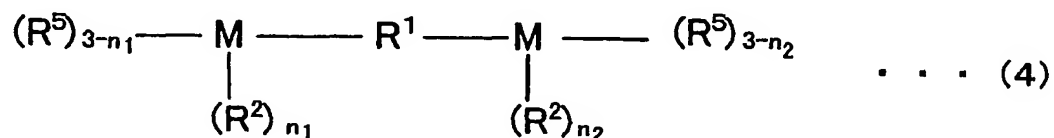
さらに、酸含有化合物 (D) の構造が、上記式 (7) 又は (8) で示される構造を有する場合、 R^3 が、次式 (12) で示される構造を有することが好ましい。これは、前記化学式 (3) の構造の原料となる。



(式中、 n は 1 ~ 20 の整数である。)

上記式 (12) において、 n が 3 の構造体の原料となる酸含有化合物 (D) としてのトリヒドロキシシリルプロピルスルホン酸が、ゲレスト (Gelest) 社より市販されており、入手が容易で特に好ましく用いることができ、また、他に、例えば特開昭 54-138522 号公報 (米国特許第 4,152,165 号) に示される化合物等も、酸含有化合物 (D) として好適に用いることができる。

また、プロトン伝導性構造体 (β) の原料として、酸基含有化合物 (D) 以外に、別途架橋剤を用いる場合、例えば、下記の式 (4) で表される架橋剤を用いることができる。

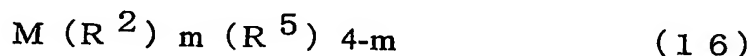


(但し、式中、 M はケイ素であり、 R^1 、 R^2 、 R^5 は、上記有機無機複合構造体 (α) の製造に用いられる有機無機複合架橋性化合物 (C) として用いられた

化合物と同じものであるが、 n_1 、 n_2 は0、1又は2を示す)。

この化学式(4)の化合物は、化学式(2)で表される化合物の原料であり、原料としては、有機無機複合構造体(α)で用いたものと同一の橋かけ型架橋剤を用いることが出来る。また、上記化学式(4)で表される化合物は1種またはそれ以上混合して用いてもよい。

また、プロトン伝導性構造体(β)の原料として、酸基含有化合物(D)以外に、別途架橋剤を用いる場合、例えば、下記の化学式(16)で表される架橋剤を用いることが出来る。



(但し、式中、Mは金属原子であり、 R^5 はOH、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、 OC_6H_5 、Cl、 $OCOCH_3$ 基のいずれかの基、 R^2 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、 m は0、1又は2を示す)

これは、化学式(6)の架橋構造体の原料となるものであり、前記金属酸素結合構造体(B)と同様、金属はチタン、アルミニウム、ジルコニウム等を用いることが出来、具体的には、チタンテトラブトキシド、チタンテトラプロポキシド等のチタンアルコキシド類、ジルコニウムテトライソプロポキシド等のジルコニウムアルコキシド類、アルミニウムトリイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシド類などの加水分解性金属化合物、あるいはそれらの錯体を用いることが出来る。

また、コストの面、反応制御の面から、Mがケイ素であることが好ましい点も前記構造体と同様であり、具体的にはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどのテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどのモノアルキル置換アルコキシシラン類、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルトリメトキシシランなどのジアルキル置換アルコキシシラン類、あるいはそれらのオリゴマーなどをあげることが出来る。

プロトン伝導性構造体(β)中の酸基含有構造体(A)と金属-酸素結合構造体(B)の比率は、前述のように一概には言えないが、一般的には(β)中の重

量比は0～95%であることが好ましい事から、その原料となる酸基含有化合物(D)と架橋剤の比率は、加水分解析出の分子量の影響もあるが、ほぼ同様に、0～95%であることが好ましい。

本発明のプロトン伝導性膜の製造方法は、これら酸基含有化合物(D)及び任意成分である架橋剤の混合物を調製する工程を含むが、この混合工程は、任意の方法を用いることが出来る。この任意の方法とは、通常の攪拌羽根あるいは攪拌棒を用いる方法、ディゾルバを用いる方法、振動法、超音波法などであるが、これに限定されることはなく、均一に混合する方法であればよい。

また、混合に際し、必要に応じて、適当な溶媒と混合することが好ましい。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類が使用できるが、用いる原料混合物が均一に溶解できれば特に限定されない。

さらに、本発明の目的を損なわない範囲内で、補強材、柔軟化剤、界面活性剤、分散剤、反応促進剤、安定剤、着色剤、酸化防止剤、無機又は有機充填剤などの他の任意成分を添加することができる。

また、有機無機複合構造体(α)の微細孔中に得られた混合物を充填する方法についても、任意の方法をとることが出来、混合物が構造体(α)中に充填できれば、いずれの方法を用いても良く、特に制限はない。この方法としては、混合物を構造体(α)上にキャストするか、または混合物中に構造体(α)を浸漬する等があげられる。また、充填時に減圧しても良く、また、加温しても良い。充填は、構造体(α)の内部に収まるようにしても良く、また、若干(α)の膜厚よりも多めに塗布して、表面にプロトン伝導性構造体(β)の層を形成するようにしてもよい。

さらに、本発明のプロトン伝導性膜の製造方法では、酸基含有化合物(D)及び任意成分である架橋剤を有機無機複合構造体(α)の微細孔中に充填した後、酸基含有化合物(D)及び任意成分である架橋剤を架橋させる工程を含む。

架橋させる場合には、触媒を用いても良く、触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸等のブレンステッド酸、水酸化ナトリウム、アンモニア等の無機塩基、

トリエチルアミン、ジエチルアミン等の有機塩基等、公知のものを用いることが出来る。本発明のプロトン伝導性膜の製造方法においては、どちらでも用いることが出来る。また、触媒濃度はポットライフやプロセス適性等を勘案して任意に決めることが出来る。さらに、触媒は、あらかじめ酸基含有化合物 (D) を含む混合物中に含まれていても良いし、また、充填後触媒を含む蒸気にさらしても良い。また、フッ化カリウムやフッ化アンモニウム等のフッ化物を併用しても良い。

またさらに、架橋させる場合に、加水分解に用いる水を用いても良い。水も、あらかじめ酸基含有化合物 (D) を含む混合物中に含まれていても良いし、また、充填後水蒸気にさらしても良い。

上記架橋反応工程では、加温しても良く、通常は溶媒を用いる場合には溶媒の沸点以上、溶媒を用いない場合には室温以上で、300℃以下、好ましくは100～250℃で加温することが望ましい。特に、本発明のプロトン伝導性膜を、100℃以上の高温で用いる場合には、使用温度以上の温度条件で加熱して架橋させることが好ましい。加温時間は特に限定はないが、5分～1週間程度が好適に用いることが出来る。

加熱方法は、オープンによる加熱、オートクレーブによる加圧加熱、遠赤外線加熱、電磁誘導加熱、マイクロ波加熱などの公知の方法を単独で、または併用して用いても良い。

本発明の製造方法により得られた膜を、必要に応じて、水洗したり、プロトン化のために酸処理をしても良い。

3-3) プロトン伝導性構造体との複合方法 (2)

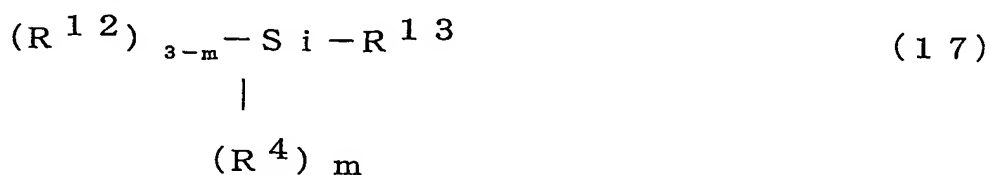
本発明のプロトン伝導性膜は、有機無機複合構造体 (α) の微細孔中にプロトン伝導性構造体 (β) を充填することにより製造される。

(β) の原料として、前述したように酸を含み、かつ、架橋基を有する酸基含有化合物 (D) を用いることが出来るが、更に、酸基含有化合物の代わりに、架橋後、加水分解、酸化等により酸に変換することが可能な基を有する酸基前駆体含有化合物 (E) を用いても良い。

ここで、酸基に変換可能な基とは、酸エステル、酸塩の他、酸化によりスルホン酸に変換可能なメルカプト基、スルフィド基等を指す。

即ち、本発明のプロトン伝導性膜の製造方法は、当該有機無機複合構造体 (α) 中に、少なくとも架橋性シリル基と酸基に変換可能な酸前駆体基を含む酸基前駆体含有化合物 (E) を含む混合物を充填して、該充填された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び／又は縮合させ、架橋構造を形成する工程と、酸基前駆体含有化合物 (E) 中の酸基前駆体を酸化処理及び／又は加水分解処理により酸基とすることにより、有機無機複合構造体 (α) の内部に酸基を有するプロトン伝導性構造体 (β) を形成する工程とを含む方法により製造される。

ここで、酸基前駆体含有化合物 (E) としては、架橋可能なシリル基を含有し、かつ、酸基前駆体を含有していれば特に限定されないが、例えば次式 (7) で表される化合物が例示される。



(但し、式中、 R^{12} は OH , OCH_3 , OC_2H_5 , OC_3H_7 のいずれかの基であり、 R^{13} は少なくとも一つの酸前駆体を有する分子鎖基、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基、 m は 0、1 又は 2 を示す)

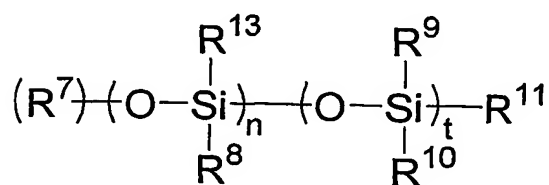
これは、化学式 (3) で示された酸基含有構造体 (A) の原料となる化合物である。

従って、 R^{13} が有する酸前駆体基としては、ホスホン酸エステル、ホスホン酸塩、カルボン酸エステル、カルボン酸塩、スルホン酸エステル、スルホン酸塩、スルフィド基、メルカプト基等を用いることができ、特にスルホン酸を生成する、スルホン酸エステル、スルホン酸塩、スルフィド基、メルカプト基が好ましく用いられる。

さらにまた、これらのうちでも、特にメルカプト基は容易に酸化可能であることから好ましく用いられる。

また、化学式(17)に相当する化合物は、あらかじめ縮合を行ったオリゴマー一体でも良い。オリゴマーとしては(17)の化合物の単独オリゴマーであっても、また、他の架橋剤との混合オリゴマーであっても良い点も、酸基含有化合物(D)と同様である。

例えば、前記酸基前駆体含有化合物(E)が次の式(13)で表される構造を有するものを含む場合も有効である。



(13)

(但し、式中、 R^{13} : 少なくとも1つの酸基前駆体を有する分子鎖基、

R^7 : H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 及び C_6H_5 からなる群より選ばれた基であり、部分的に $-Si$ 結合となった分岐構造、あるいは分子内環状構造を有していてもよい。

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} : R^3 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、 OC_6H_5 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_5 からなる群より選ばれた基であり、部分的に $-OSi$ 結合となった分岐構造、あるいは分子内環状構造を有していてもよい。

n : 1～50の整数

t : 0～50の整数

$n + t \leq 100$

また n 、 t については同一であっても異なる値を持つ化合物の集合体であってもよい。なおここでも、これは、ポリマーでいうところのランダム共重合体様、或いはブロック共重合体様の構造を取る事が出来ることを意味する。)

このようにあらかじめ重合あるいは縮合させたオリゴマーを用いることにより、一気に反応することなく、順次重合あるいは縮合するため、縮合時の収縮を低減

することができる。従って、有機無機複合構造体 (α) 内へのプロトン伝導性構造体 (β) の充填をより容易に行なうことができ、安定な製造が可能となる。

さらに、酸前駆体含有化合物 (E) の構造は、上記式 (17) 中の R^3 が次の式 (15) で示される構造であることが好ましい。



(式中、 n は 1 ~ 20 の整数である。)

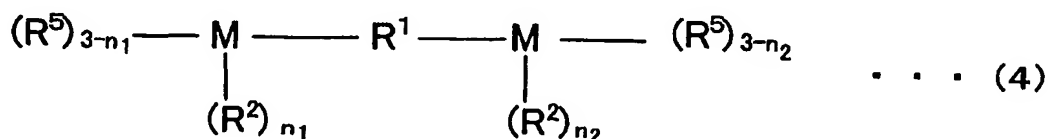
ケイ素原子と酸前駆体基を結合する基は、前述した様に安定性が期待されるメチレン鎖が好ましく、また、炭素鎖の長さも安定性を勘案すると 1 ~ 20 が好ましく用いられることも酸基含有化合物 (D) と同様である。

また、酸前駆体基としては、酸化により容易にスルホン酸に変換できるメルカプト基が好ましく用いることが出来る。

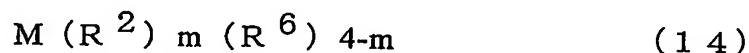
このような酸前駆体基含有化合物 (E) の具体例としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリプロポキシシラン、3-メルカプトプロピルトリブトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリプロポキシシラン、2-メルカプトエチルトリブトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジプロポキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジブトキシシラン、3-メルカプトプロピルエチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルブチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルフェニルジメトキシシラン、メルカプトメチルメチルジエトキシシラン等が例示されるが、本発明はこれに限定されるものではない。この中でも、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランは安価かつ容易に入手可能であり、好ましく用いることが出来る。また、この化学式 (11) の構造を含むオリゴマーを原料として用いても良いが、この具体例としては、3-メルカプトプロピルトリメトキ

シシランとテトラエトキシシシランの共重合物であるX-41-1805（商品番号）（信越化学（株）社製）、3-メルカプトプロピルトリメトキシシシランとメチルトリエトキシシシランの共重合物であるX-41-1810（商品番号）（信越化学（株）社製）、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシシランの単独重合体であるSMS-992（商品番号）（Gel est社製）、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシシランとジメトキシジメチルシシランの共重合物であるSMS-022, SMS-042（商品番号）（Gel est社製）等が挙げられ、これらも好適に用いることができる。また、市販品以外でも、例えば、特開平9-40911号公報、特開平8-134219号公報、特開2002-30149号公報、Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry、第33巻、第751-754頁、1995、Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry、第37巻、第1017-1026頁、1999などに示すような、公知の方法を用いてオリゴマーを得ることができる。

また、プロトン伝導性構造体（β）の原料として、酸前駆体基含有化合物（E）以外に、別途架橋剤を用いる場合、例えば、下記の式（4）あるいは（16）で表される架橋剤を用いることが出来る点も、酸基含有化合物（D）と同様である。



（但し、式中、Mはケイ素であり、 R^1 、 R^2 、 R^5 は、 n_1 、 n_2 は0、1又は2を示す）。



（但し、式中、Mは金属原子であり、 R^6 はOH、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、 OC_6H_5 、Cl、 $OCOCH_3$ 基のいずれかの基、 R^2 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、mは0、1又は2を示す）

化学式(4)、化学式(14)とも、酸基含有化合物(D)で用いたものと同じであり、内容については前述した。

これらを用いた混合方法、必要に応じて溶媒を用いること、さらに、必要に応じて、補強材、柔軟化剤、界面活性剤、分散剤、反応促進剤、安定剤、着色剤、酸化防止剤、無機又は有機充填剤などの他の任意成分を添加することができる点も同様である。

さらには、充填方法、架橋における触媒、水の添加、加熱条件等も同様である。

本発明のプロトン伝導性膜の製造方法において、酸前駆体基含有化合物(E)を用いる場合には、酸前駆体基を酸基に変換する反応が必要となる。例えば、酸前駆体基として酸エステル、酸塩を用いた場合には、塩酸、硫酸、硝酸等、ブレンステッド酸と反応させることにより、エステル加水分解、又はイオン交換により酸基を生成することが出来る。

一方、スルフィド基、メルカプト基を用いた場合には、酸化によりスルホン酸基を得ることが出来る。酸化する方法としては、一般的な酸化剤を用いることができる。具体的には、硝酸、過酸化水素、酸素、有機過酸(過カルボン酸)、臭素水、次亜塩素酸塩、次亜臭素酸塩、過マンガン酸カリウム、クロム酸などの酸化剤を用いることができる。

これら酸化試薬によるメルカプト基等の酸化反応については、実験化学講座(丸善、第3版)1775頁およびその参考文献に挙げられている公知の方法を用いることができ、特に過酸化水素及び、過酢酸、過安息香酸類等の有機過酸が比較的取扱いが容易で酸化収率も良好であることから好適に用いられる。

酸化により得られた膜中のスルホン酸基のプロトン化のため、塩酸、硫酸等の強酸と接触させてもよく、この場合の酸濃度、浸漬時間、浸漬温度等のプロトン化条件は、膜中のスルホン酸基含有濃度、膜の多孔質度、酸との親和性などにより適宜決定される。代表的には、1N硫酸中50℃で1時間、膜を浸漬する方法等がある。

このようにして得られた本発明のプロトン伝導性膜は、柔軟でありかつプロト

ン伝導性組成物が高充填され、充填されたプロトン伝導性組成物が膜の厚さ方向に連続的につながっている構造を有しており、優れたプロトン伝導性を有するものである。

4. 燃料電池

得られたプロトン伝導性膜は、耐熱性や耐久性に優れ、高温でも優れたプロトン伝導性を示す有機無機複合体膜であり、燃料電池のプロトン伝導性膜として好適に使用することができる。本発明の伝導性膜を用いて、燃料電池とするためには、当該膜と触媒担持電極とを接合した、いわゆる膜－電極接合体を製造する。

この膜－電極接合体は、熱プレス方法、プロトン伝導性組成物を膜及び／又は電極に塗布する方法等の公知の方法を適宜用いて製造することができる。

また、本発明のプロトン伝導性膜は、固体高分子型燃料電池の電解膜に限らず、化学センサーやイオン交換膜等にも利用することができる。

<実施例>

以下、本発明を実施例及び比較例に基づき説明するが、本発明は、これにより限定されるものではない。なお、実施例や比較例で使用する化合物、溶媒等は、全て市販品を用いた。

[評価法]

(1) プロトン伝導性膜の膜物性評価

プロトン伝導性膜の耐屈曲性を J I S K 5 6 0 0 - 5 - 1 記載の耐屈曲性試験（円筒形マンドレル法）にて実施した。タイプIのマンドレル（直径10mm）を使用し、以下の評価基準で評価した。

○…割れ、ヒビなし

×…割れ、ヒビあり

(2) プロトン伝導性膜のプロトン伝導性評価

本発明のプロトン伝導性膜の両面にカーボンペースト（Conducting Graphite Paint; LADO RESEARCH INDUS

TRIES, INC) を塗布して、白金板と密着させた。この白金板に、電気化学インピーダンス測定装置 (ソラトロン社製、1260型) を用いて周波数0.1 Hz ~ 100 kHz の領域でインピーダンス測定し、イオン伝導性膜のプロトン伝導度を評価した。

なお、上記測定では、サンプルは、電氣的に絶縁された密閉容器中に支持され、水蒸気雰囲気 (95 ~ 100% RH) で、温度コントローラーによりセル温度を室温 ~ 160°C まで変化させ、それぞれの温度でプロトン伝導度の測定を行った。代表値として、60°C と 140°C の測定値を示した。100°C 以上の測定においては、測定槽内を加圧して測定を行った。

(3) プロトン伝導性膜の耐熱性評価

プロトン伝導性膜を、飽和水蒸気下、140°C のオートクレーブ中にて5時間加熱した。加熱後の評価は、目視、及び、寸法測定、耐屈曲性試験を実施し、評価基準は次のとおりである。

目視：○…実施前と変わらない

×…変色・変形が起こる。

寸法変化：変化率 (%)

耐屈曲性：(1) と同じ

(4) 前駆体合成

(二官能前駆体の合成)

1, 7-オクタジエン (和光純薬製) 11.0 g とジエトキシメチルシラン (信越シリコーン社製) 26.9 g のトルエン溶液に、塩化白金酸 (和光純薬製) とジビニルテトラメチルジシロキサン (Gelest社製) から調製したKarstedt触媒 (U. S. Pat. 3, 775, 452) 溶液0.05 mmol を混合し、30°C、窒素雰囲気下、1昼夜攪拌した。得られた反応混合物を蒸留にて精製し、1, 8-ビス (ジエトキシメチルシリル) オクタンを得た。構造はNMRで確認した。

(三官能前駆体の合成)

上記のジエトキシメチルシランの代わりにジメチルエトキシシランを用いたこ

と以外は全く同様にして、1, 8-ビス (ジメチルエトキシシリル) オクタンを得た。

(5) 燃料電池の発電評価

得られた膜を用いて単セル燃料電池を作製した。ガス拡散電極 (E-T E K 社製、2. 0 m g 白金ロード品) で得られた膜を挟み込み、これを E l e c t r o c h e m 社製単セル (膜面積 5. 2 5 c m²) に導入して、単セル燃料電池を作製した。このようにして得られた燃料電池に対し、アノード側に水素、カソード側に酸素を導入し、出力に電子負荷を接続して、電圧-電流曲線を測定した。

[実施例 1]

1, 8-ビス (ジエトキシメチルシリル) オクタン 0. 6 g と 1, 8-ビス (ジメチルエトキシシリル) オクタン 0. 5 g をイソプロパノール 1 m l に溶解した。7 N 塩酸 0. 2 2 g をイソプロパノール 1 m l に加えた。この両者を併せ、数十秒間攪拌した後、内径 8. 4 c m のポリスチレンシャーレ (山本製作所製) にそそぎ込み、室温 (2 0 °C) にて 6 0 時間養生して、白色でゴム性のある支持体を得た。この支持体の空孔率、孔径をポロシメーターで測定し、内部構造を S E M で観察したところ、空孔率 7 0 容量%で、孔径平均 5 0 0 n m の連続細孔構造を形成していることを確認した。得られた構造体中において、金属原子 : 炭素原子の比率は、約 1 : 5 である。更に、式 (II) 中の a の数値は、約 3. 0 である。

次いで、トリヒドロキシシリルプロピルスルホン酸 (G e l e s t 社製) 0. 7 g と 1, 8-ビス (ジメチルエトキシシリル) オクタン 0. 0 1 5 g をイソプロパノール 0. 6 3 m l に溶解した液と 1 0 N 塩酸 0. 1 4 g をイソプロパノール 0. 6 3 m l に加えた液を併せ、数分間攪拌した後、シャーレ内に作製した支持体上にそそぎ込み、室温 (2 0 °C) にて 6 0 時間、8 0 °C 飽和水蒸気下にて 2 4 時間加熱し、更に 1 5 0 °C オープンにて 6 時間加熱し、白色で可撓性のある膜を得た。

上記評価を測定する前に、得られた膜を 8 0 °C 流水にて 2 時間洗浄した。この膜の内部構造を電子顕微鏡にて観察したところ、空孔径平均 5 0 0 n m の連続細孔にプロトン伝導体としての樹脂性物が密に充填されており、充填物と支持体と

の界面に剥離、割れなどが生じていないことを確認した。

得られた膜の評価結果を以下に示す。

<結果>

耐屈曲性試験 ○

60℃伝導度 (S/cm) 3.0×10^{-2}

140℃伝導度 (S/cm) 4.0×10^{-2}

140℃耐熱性

目視 ○

寸法変化 -0.1%

耐屈曲性 ○

発電評価を、図1に示す。

[実施例2]

実施例1と同様にして、3次元網目構造支持体を作製した。

次いで、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (チッソ (株) 社製、品名サイラエースS810) 0.7gと1,8-ビス (ジメチルエトキシシリル) オクタン0.015gをイソプロパノール0.63mlに溶解した液と10N塩酸0.14gをイソプロパノール0.63mlに加えた液を併せ、数分間攪拌した後、シャーレ内に作製した支持体上にそそぎ込み実施例1と同じ方法で膜を硬化させた。この膜を酢酸：過酸化水素 (30%) = 1.25 : 1 混合液中で設定温度80℃のホットプレート上で1時間酸化した後、実施例1と同じ方法で洗浄した。

得られた膜の評価結果を以下に示す。

<結果>

耐屈曲性試験 ○

60℃伝導度 (S/cm) 4.1×10^{-2}

140℃伝導度 (S/cm) 5.2×10^{-2}

140℃耐熱性

目視 ○

寸法変化 −0.1%

耐屈曲性 ○

発電評価を、図2に示す。

[実施例3]

実施例1の支持体に変えて、以下の方法で作製した支持体を用いた以外は、実施例1と同様にして膜を得た。

1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン0.48gと1, 8-ビス(ジメチルエトキシシリル)オクタン0.93gをイソプロパノール1.3mlに溶解した。これに、7N塩酸0.29gをイソプロパノール1.3mlに加えた。この両者を併せ、数十秒間攪拌した後、コロナ処理PETフィルム上にキャストし、バーコーター・キャスト法により塗工した。得られた膜に20cm×30cmのプラスチックケースの蓋で蓋をして、室温(20℃)にて60時間養生して、白色でゴム性のある支持体を得た。この支持体の空孔率、孔径をポロシメーターで測定し、内部構造をSEMで観察したところ、空孔率60容量%で、孔径平均200nmの連続細孔構造を形成していることを確認した。得られた構造体中において、金属原子：炭素原子の比率は、約1：6.5である。更に、式(II)中のaの数値は、約3.1である。

得られた膜の評価結果を以下に示す。

<結果>

耐屈曲性試験 ○

60℃伝導度(S/cm) 3.3×10^{-2}

140℃伝導度(S/cm) 4.6×10^{-2}

140℃耐熱性

目視 ○

寸法変化 −0.1%

耐屈曲性 ○

発電評価は、実施例1とほぼ同じであった。

[実施例4]

実施例 1 の支持体に変えて、以下の方法で作製した支持体を用いた以外は、実施例 1 と同様に膜を得た。

1, 8-ビス (トリエトキシシリル) オクタン 0. 29 g と 1, 8-ビス (ジエトキシメチルシリル) オクタン 0. 24 g と 1, 8-ビス (ジメチルエトキシシリル) オクタン 0. 83 g をイソプロパノール 1. 3 ml に溶解し、次いでこの溶液にジエチレングリコール 0. 07 g を溶解した。8 N 塩酸 0. 28 g をイソプロパノール 1. 3 ml に加えた。この両者を併せ、数十秒間攪拌した後、コロナ処理 PET フィルム上にキャストし、バーコーター・キャスト法により塗工した。得られた膜に 20 cm × 30 cm のプラスチックケースの蓋で蓋をして、室温 (20℃) にて 60 時間養生して、白色でゴム性のある支持体を得た。この支持体の空孔率、孔径をポロシメーターで測定し、内部構造を SEM で観察したところ、空孔率 70 容量% で、孔径平均 800 nm の連続細孔構造を形成していることを確認した。得られた構造体中において、金属原子：炭素原子の比率は、約 1 : 5. 3 である。更に、式 (II) 中の a の数値は、約 3. 0 である。

得られた膜の評価結果を以下に示す。

<結果>

耐屈曲性試験 ○

60℃伝導度 (S/cm) 3.6×10^{-2}

140℃伝導度 (S/cm) 4.8×10^{-2}

140℃耐熱性

目視 ○

寸法変化 -0. 1%

耐屈曲性 ○

発電評価は、実施例 2 とほぼ同じであった。

[実施例 5]

原料として、1, 8-ビス (ジエトキシメチルシリル) オクタン 0. 6 g と 1, 8-ビス (ジメチルエトキシシリル) オクタン 0. 5 g とテトラエトキシシラン 0. 05 g とを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして有機無機複合構造体 (支

持体)を形成した。この支持体は、空孔率60容量%で、孔径平均600nmの連続細孔構造を形成していることを確認した。得られた構造体中において、金属原子：炭素原子の比率は、約1：5である。更に、式(II)中のaの数値は、3.1である。

次いで、実施例1と同様にしてプロトン伝導性構造体を有機無機複合構造体に充填した。

得られた膜の評価結果を以下に示す。

<結果>

耐屈曲性試験 ○

60℃伝導度 (S/cm) 2.2×10^{-2}

140℃伝導度 (S/cm) 2.8×10^{-2}

140℃耐熱性

目視 ○

寸法変化 0.0%

耐屈曲性 ○

[実施例6]

実施例1と同様にして、有機無機複合構造体(支持体)を作製した。

次いで、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(チッソ(株)社製、品名サイラエースS810)0.3gとテトラエトキシシラン0.7gをイソプロパノール0.3mlに溶解した混合液と、トリエチルアミン0.1gをイソプロパノール0.3mlに加えた混合液を併せ、数分間攪拌した後、作製した支持体上にそそぎ込み実施例1と同じ方法で膜を硬化させた。この膜を酢酸：過酸化水素(30%)=1.25：1混合液中で設定温度80℃のホットプレート上で1時間酸化した後、実施例1と同じ方法で洗浄した。

得られた膜の評価結果を以下に示す。

<結果>

耐屈曲性試験 ○

60℃伝導度 (S/cm) 5.5×10^{-2}

140℃伝導度 (S/cm) 6.8×10^{-2}

140℃耐熱性

目視 ○

寸法変化 0.1%

耐屈曲性 ○

[実施例 7]

実施例 1 と同様にして、有機無機複合構造体を作製した。

次いで、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランとテトラエトキシシランの共重合物である X-41-1805 (商品番号) (信越化学 (株) 社製) 4.4 g と、テトラエトキシシラン 0.5 g と、ポリエチレングリコール (#200) 0.1 g と、水 0.1 g と、トリエチルアミン 0.05 g と、メタノール 0.1 g とを、20 分室温で攪拌した後、作製した支持体上にそそぎ込み実施例 1 と同じ方法で膜を硬化させ、更に 250℃オープンにて加熱した。この膜を酢酸：過酸化水素 (30%) = 1.25 : 1 混合液中で設定温度 80℃のホットプレート上で 1 時間酸化した後、実施例 1 と同じ方法で洗浄した。

得られた膜の評価結果を以下に示す。

<結果>

耐屈曲性試験 ○

60℃伝導度 (S/cm) 4.3×10^{-2}

140℃伝導度 (S/cm) 5.7×10^{-2}

140℃耐熱性

目視 ○

寸法変化 0.4%

耐屈曲性 ○

[実施例 8]

実施例 1 と同様にして、有機無機複合構造体（支持体）を作製した。

次いで、3-トリヒドロキシシリルプロパンスルホン酸（Gelbst社製、35wt%水溶液）1.0gとテトラエトキシシラン0.7gとイソプロパノール1.0mlを混合し、数分間攪拌した後、作製した支持体上にそそぎ込み実施例 1 と同じ方法で膜を硬化させ、実施例 1 と同じ方法で洗浄した。

得られた膜の評価結果を以下に示す。

<結果>

耐屈曲性試験 ○

60℃伝導度 (S/cm) 1.8×10^{-2}

140℃伝導度 (S/cm) 2.5×10^{-2}

140℃耐熱性

目視 ○

寸法変化 0.5%

耐屈曲性 ○

[実施例 9]

実施例 1 と同様にして、有機無機複合構造体（支持体）を作製した。

次いで、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランとテトラエトキシシランの共重合物であるX-41-1805（商品番号）（信越化学（株）社製）4.4gと酢酸1.0gを混合した溶液に、過酸化水素水（30%）0.9gを氷浴にて冷却しながらゆっくり添加し、氷冷したまま1時間、室温にて1時間、40℃ホットプレート上で20分攪拌した。得られた粘調な液体は、赤外分光分析の結果、メルカプト基がスルホン酸基に酸化されていることが確認できた。

この酸含有共重合物（オリゴマー）と、テトラエトキシシラン10.5gの3.5mlメタノール溶液とを混合し、5分室温で攪拌した後、作製した支持体上にそそぎ込み実施例 1 と同じ方法で膜を硬化・洗浄した。

得られた膜の評価結果を以下に示す。

<結果>

耐屈曲性試験 ○

60℃伝導度 (S/cm) 2.7×10^{-2}

140℃伝導度 (S/cm) 3.8×10^{-2}

140℃耐熱性

目視 ○

寸法変化 0.3%

耐屈曲性 ○

[比較例1]

実施例1において、1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル)オクタン0.6gと1,8-ビス(ジメチルエトキシシリル)オクタン0.5gの代わりに1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン0.65gと1,8-ビス(ジメチルエトキシシリル)オクタン0.45gを用い、塩酸を0.27g用いたこと以外は、実施例1と同様にして硬化を試みた。その結果、白色ゴム質の支持体の代わりに、白色半透明でゴム性を示さない膜が得られた。この膜の空孔率は20容量%、平均孔径は30nmであった。この膜の内部構造を電子顕微鏡にて観察したところ、孔径10~50nmの穴が部分的に連続して存在することを確認した。また、この支持体を実施例1と同じプロトン伝導性構造体(伝導剤)を添加し、同じ工程で硬化、洗浄を行った。式(II)中のaの数値は、約4.0である。

得られた膜の評価結果を以下に示す。

<結果>

耐屈曲性試験 ○

60℃伝導度 (S/cm) 5.0×10^{-4}

140℃伝導度 (S/cm) 6.0×10^{-4}

140℃耐熱性

目視 ○

寸法変化 -0.1%

耐屈曲性 ○

[比較例2]

実施例 1 において、1, 8-ビス (ジエトキシメチルシリル) オクタン 0.6 g と 1, 8-ビス (ジメチルエトキシシリル) オクタン 0.5 g の代わりに 1, 8-ビス (トリエトキシシリル) オクタン 1.1 g を用い、塩酸を 0.35 g 用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして硬化を試みた。その結果、白色ゴム質の支持体の代わりに、透明で硬質な膜が得られた。この膜の内部構造を電子顕微鏡にて観察したところ、粒径 10～50 nm の微粒子の集合体であることを確認した。また、この支持体の実施例 1 と同じプロトン伝導性構造体 (伝導剤) を添加し、同じ工程で硬化、洗浄を行った。式 (II) 中の a の数値は、約 6.0 である。

得られた膜の評価結果を以下に示す。

<結果>

耐屈曲性試験 ×

60℃伝導度 (S/cm) 6.0×10^{-5}

140℃伝導度 (S/cm) 9.0×10^{-5}

140℃耐熱性

目視 ○

寸法変化 0.0%

耐屈曲性 ×

[比較例 3]

実施例 1 の支持体に変えて、以下の方法で作製した支持体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして膜を得た。

1, 8-ビス (ジエトキシメチルシリル) オクタン 0.63 g と 1, 8-ビス (ジメチルエトキシシリル) オクタン 0.79 g をイソプロパノール 1.3 ml に溶解した。7N 塩酸 0.27 g をイソプロパノール 1.3 ml に加えた。この両者を併せ、数十秒間攪拌した後、コロナ処理 PET フィルム上にキャストし、バーコーター・キャスト法により塗工した。得られた膜に 20 cm × 30 cm のプラスチックケースの蓋で蓋をして、室温 (20℃) にて 60 時間養生して、白色の支持体を得た。この支持体の空孔率、孔径をポロシメーターで測定し、内部構造を SEM で観察したところ、空孔率 30 容量%で、粒径 2～3 ミクロンの球

状物の集合体であり、3次元網目構造を形成しないことを確認した。式(Ⅱ)中の a の数値は、約2.8である。

得られた膜の評価結果を以下に示す。

<結果>

耐屈曲性試験 ○

60℃伝導度 (S/cm) 6.6×10^{-4}

140℃伝導度 (S/cm) 7.4×10^{-4}

140℃耐熱性

目視 ○

寸法変化 -0.2%

耐屈曲性 ×

[比較例4]

市販のNafion 117を用いて同様の評価を行った。

<結果>

耐屈曲性試験 ○

60℃伝導度 (S/cm) 8.0×10^{-2}

140℃伝導度 (S/cm) 1.0×10^{-1}

140℃耐熱性

目視 × 変形大

寸法変化 50%

耐屈曲性 ○

上記結果より明らかなように、特定の有機無機複合構造を有する架橋構造のものからなり、0.01~10 μ m程度の大きさの空孔とそれらが連続的につながった連続細孔構造を有する支持体に、プロトン伝導性組成物を充填することにより従来に見ない耐久性、寸法安定性、燃料バリア性などに優れたプロトン伝導性膜が得られることを見出した。さらに、上記支持体に、支持体と同一元素で構成され、特定の有機無機複合構造を有する架橋構造のものと酸含有架橋構造のものからなるプロトン伝導性組成物を充填することにより、高いプロトン伝導性

と耐熱性を両立することができる。

特に、140℃の耐熱性評価（評価3）においては、ほとんど変形などが無く、極めて良好である。また、実際に本発明の膜を用いて燃料電池発電が可能であることも確認した。

また、発電評価より、ガスバリア性が本発明の膜においては、確保されていることがわかる。

このような性能は、膜中に、有機無機複合構造体（ α ）及びプロトン伝導性構造体（ β ）の両者を含有することにより、初めて可能なものであって、例えば有機無機複合構造体からなる3次元網目支持体（ α ）のみの場合には、比較例には示していないが、プロトン伝導性が全く得られないことは自明である。また、酸含有構造体を含むプロトン伝導性構造体（ β ）のみでは、膜が比較的脆く、長期間連続的あるいは非連続的に使用するに耐えない。

従って、本発明の構成要件である、金属－酸素結合による架橋構造を有し、当該架橋構造によって内部に形成された空孔が連続的につながった連続細孔構造を有する有機無機複合構造体（ α ）からなる支持体に、酸基を含有する酸含有構造体を含むプロトン伝導性構造体（ β ）を充填してなるという構成は、高温耐久性プロトン伝導性膜には必須である。かかる構成を満足することにより、低温から高温にかけて安定的なプロトン伝導性を示し、かつ、曲げることが可能な自立膜を得ることができる。

一方、従来の代表的な電解質膜として用いられているフッ素系膜では、初期伝導度は高く、高温耐久後の伝導度も比較的良好ではあるが、膜は大きく非可逆的な変形が生じ、変形した膜を乾燥すると、硬い脆い膜となってしまったことから、従来の膜そのままでは、高温作動可能なPEFCには使用できないことが明らかである。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2003年4月25日出願の日本特許出願（特願2003-122766）、

2004 年 1 月 16 日出願の日本特許出願（特願 2004-9471）、に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

<産業上の利用可能性>

本発明のプロトン伝導性膜は、従来の固体高分子型燃料電池における上記課題を解決し、耐熱性、耐久性、寸法安定性、燃料バリア性、柔軟性等に優れ、かつ高温でも優れたプロトン伝導性を示すため、燃料電池の分野、特に固体高分子型燃料電池に有用に使用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 金属-酸素結合による架橋構造を有し、当該架橋構造によって内部に形成された空孔が連続的につながった連続細孔構造を有する有機無機複合構造体 (α) からなる支持体に、酸基を含有する酸含有構造体を含むプロトン伝導性構造体 (β) を充填してなることを特徴とする、プロトン伝導性膜。

2. 前記有機無機複合構造体 (α) 中の金属原子と炭素原子の原子数比率は、

$$\text{金属原子} : \text{炭素原子} = 2 : 1 \sim 1 : 25$$

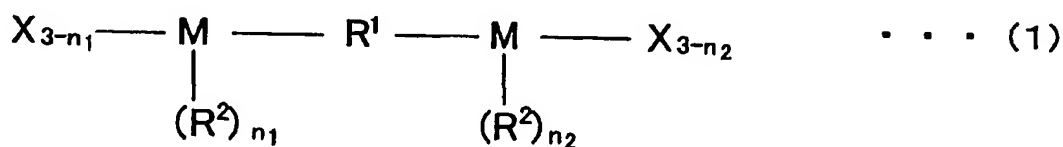
の範囲内であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロトン伝導性膜。

3. 前記有機無機複合構造体 (α) 中の金属原子がケイ素原子であることを特徴とする請求の範囲第1または2項記載のプロトン伝導性膜。

4. 前記連続細孔構造中の空孔率は、有機無機複合構造体 (α) からなる支持体中、20～95容量%の範囲であることを特徴とする、請求の範囲第1乃至3項のいずれかに記載のプロトン伝導性膜。

5. 前記空孔の孔径が0.01～10 μm であることを特徴とする、請求の範囲第1乃至4項のいずれかに記載のプロトン伝導性膜。

6. 前記有機無機複合構造体 (α) は、少なくとも、次式 (1) ;



(但し、式中、Mはケイ素原子、Xは架橋に関与する-O-結合またはOH基、 R^1 は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基、 R^2 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基、 n_1 、 n_2 は0、1又は2で、かつ n_1 、 n_2 の少なくとも1つは1又は2を示す)

で表される構造体を含むことを特徴とする、請求の範囲第1乃至5項のいずれか

記載のプロトン伝導性膜。

7. 前記化学式(1)で示される有機無機複合構造体(α)の架橋に関与する基Xの数が、次の数式(II)；

$$\sum_{i=1}^P m_i \{6 - (n_1^i + n_2^i)\} = a$$

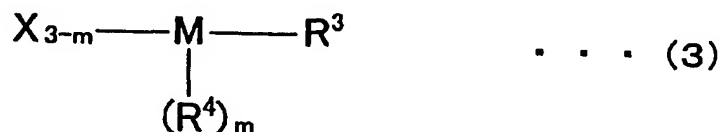
$$a: 2.9 < a < 3.5$$

数式(II)

(但し、式中、Pは有機無機複合構造体(α)中に含まれる化学式(1)に相当する化合物の種類の数であって1以上の整数を、またiは1～Pまでの整数を示し、 n_1^i 、 n_2^i は、有機無機複合体(α)iにおいて、上記式(1)における n_1 、 n_2 を表し、0、1又は2で、かつ n_1^i 、 n_2^i の少なくとも1つは1又は2であり、 m_i はモル分率を示す)で表されることを特徴とする、請求の範囲第6項記載のプロトン伝導性膜。

8. 上記数式(II)において $a = 3.0$ であることを特徴とする請求の範囲第7項記載のプロトン伝導性膜。

9. プロトン伝導性構造体(β)は金属－酸素原子による架橋構造を有し、かつ、次式(3)で示される酸基含有構造体(A)を含むことを特徴とする請求の範囲第1乃至8項のいずれかに記載のプロトン伝導性膜。



(但し、式中、Mはケイ素原子、Xは架橋に関与する－O－結合またはOH基、 R^3 は少なくとも一つの酸基を有する分子鎖基、 R^4 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、mは0、1又は2を示す)

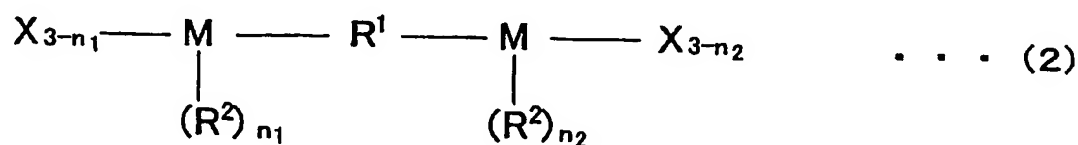
10. 式(3)中、 R^3 が次の式(12)で示される構造であることを特徴とする請求の範囲第9項記載のプロトン伝導性膜。



(式中、 n は1～20の整数である。)

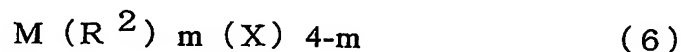
11. プロトン伝導性構造体(β)は、式(3)で示される酸基含有構造体以外に、金属-酸素結合により式(3)の構造体と結合した金属-酸素結合構造体(B)を含むことを特徴とする請求の範囲第9項記載のプロトン伝導性膜。

12. 金属-酸素結合構造体(B)は、次式で示される有機無機複合構造体(2)を含むことを特徴とする請求の範囲第11項記載のプロトン伝導性膜。



(但し、式中、 M はケイ素原子、 X は架橋に関与する ---O--- 結合または OH 基、 R^1 は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基、 R^2 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、 n_1 、 n_2 は0、1又は2を示す)

13. 金属-酸素結合構造体(B)は、次式(6)で示される構造体を含むことを特徴とする請求の範囲第11項記載のプロトン伝導性膜。



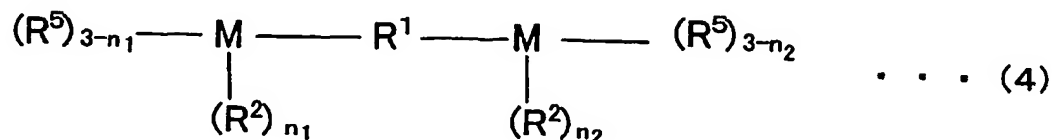
(但し、式中、 M は金属原子であり、 X は架橋に関与する ---O--- 結合または OH 基、 R^2 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、 m は0、1又は2を示す)

14. 式(6)中、 M はケイ素原子であることを特徴とする請求の範囲第13項記載のプロトン伝導性膜。

15. 式(6)中、 m は0であることを特徴とする請求の範囲第13項記載のプロトン伝導性膜。

16. 請求の範囲第1項記載のプロトン伝導性膜の製造方法において、有機無機複合体(α)が、末端に架橋性シリル基とこれに共有結合した炭素原子とを有する有機無機複合架橋性化合物(C)を含有する混合物を調製する工程と、該混合物を成膜する工程と、該成膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び／又は縮合させる工程とを含む方法により製造されることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法。

17. 前記有機無機複合架橋性化合物 (C) は、次式 (4) ;



(式中、Mはケイ素原子であり、

R^1 は炭素数 1 ~ 50 の炭素原子含有分子鎖基、

R^2 はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、

R^5 は C_1 , OH , OCH_3 , OC_2H_5 , OC_3H_7 , OC_4H_9 , OC_6H_5 , $COCH_3$ 基のいずれかの基、 n_1 、 n_2 は 0、1 又は 2 で、かつ n_1 、 n_2 の少なくとも 1 つが 1 又は 2 を示す。)

で表されることを特徴とする、請求の範囲第 16 項記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

18. 前記式 (4) で示される有機無機複合架橋性化合物 (C) の加水分解性基の数が、次の数式(II) ;

$$\sum_{i=1}^P m_i \{6 - (n_1^i + n_2^i)\} = a$$

$$a: 2.9 < a < 3.5$$

(数式 I I)

(但し、式中、P は有機無機複合架橋性化合物 (C) の種類の数であって 1 以上の整数を、また i は 1 ~ P までの整数を示し、 n_1^i 、 n_2^i は、有機無機複合架橋性化合物 (C) i において、上記式 (4) における n_1 、 n_2 を表し、0、1 又は 2 で、かつ n_1^i 、 n_2^i の少なくとも 1 つは 1 又は 2 であり、 m_i はモル分率を示す) で表されることを特徴とする、請求の範囲第 17 項記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

19. 上記数式 (II) において $a = 3.0$ であることを特徴とする請求の範囲第 18 項記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

20. 前記有機無機複合架橋性化合物 (C) 中の架橋性シリル基に対して 0.

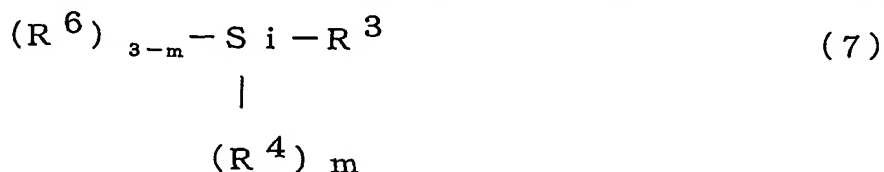
5～1. 5当量の水が存在するように触媒量を調整して触媒を添加する工程を更に含むことを特徴とする、請求の範囲第16項記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

21. 前記有機無機複合架橋性化合物(C)中の架橋性シリル基を加水分解するにあたり、ブレンステッド酸を触媒として用いることを特徴とする、請求の範囲第16項記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

22. 前記有機無機複合架橋性化合物(C)を、有機無機複合架橋性化合物(C)の固形分(g)に対して、0.5～10ml/gの量の溶媒と混合する工程を更に含むことを特徴とする、請求の範囲第16項記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

23. 請求の範囲第1項記載のプロトン伝導性膜の製造方法において、当該有機無機複合構造体(α)中に、少なくとも架橋性シリル基と酸基を含む酸基含有化合物(D)を含む混合物を充填して、該充填された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び／又は縮合させることにより有機無機複合構造体(α)の内部でプロトン伝導性構造体(β)の架橋構造を形成する工程とを含む方法により製造されることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法。

24. 前記酸基含有化合物(D)が次の式(7)で表される構造を有していることを特徴とする請求の範囲第23項記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(但し、式中、 R^6 : OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 のいずれかの基

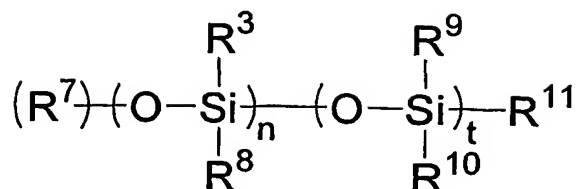
R^3 : 少なくとも一つの酸基を有する分子鎖基、

R^4 : メチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、

m は0、1又は2を示す)

25. 前記酸基含有化合物(D)が次の式(8)で表される構造を有するものを含むことを特徴とする請求の範囲第23項記載のプロトン伝導性膜の製造方

法。



(8)

(但し、式中、 R^3 : 少なくとも1つの酸基を有する分子鎖基、

R^7 : H、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 及び C_6H_5 からなる群より選ばれた基であり、部分的に—Si結合となった分岐構造、あるいは分子内環状構造を有していてもよい。

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} : R^3 、OH、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、 OC_6H_5 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_5 からなる群より選ばれた基であり、部分的に—OSi結合となった分岐構造、あるいは分子内環状構造を有していてもよい。

n : 1～50の整数

t : 0～50の整数

$n + t \leq 100$

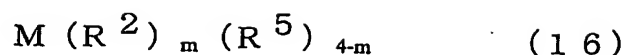
また n 、 t については同一であっても異なる値を持つ化合物の集合体であってもよい)

26. 式(7)または(8)中、 R^3 が次の式(12)で示される構造であることを特徴とする請求の範囲第24または25項のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、 n は1～20の整数である。)

27. 前記有機無機複合構造体(α)中に充填する混合物が、架橋性シリル基と酸基を含む酸基含有化合物(D)以外に、次式(16)で示される架橋性化合物(F)を含むことを特徴とする請求の範囲第23乃至26のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(但し、式中、M：金属原子

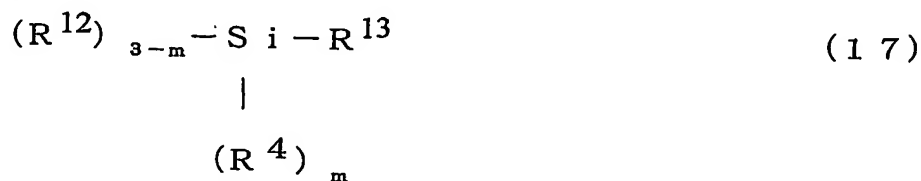
R^5 ：OH、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、 OC_6H_5 、 Cl 、 $OCOCH_3$ 基のいずれかの基、

R^2 ：メチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、
mは0、1又は2を示す)

28. 請求の範囲第1項記載のプロトン伝導性構造体(β)が、

当該有機無機複合構造体(α)中に、少なくとも架橋性シリル基と酸基に変換可能な酸前駆体基を含む酸基前駆体含有化合物(E)を含む混合物を充填して、該充填された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び／又は縮合させ、架橋構造を形成する工程と、酸基前駆体含有化合物(E)中の酸基前駆体を酸化処理及び／又は加水分解処理により酸基とすることにより、有機無機複合構造体(α)の内部に酸基を有するプロトン伝導性構造体(β)を形成する工程とを含む方法により製造されることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法。

29. 前記酸基前駆体含有化合物(E)が次の式(17)で表される構造を有していることを特徴とする請求の範囲第28項記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



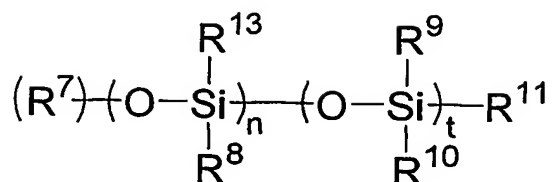
(但し、式中、 R^{12} ：OH、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 のいずれかの基

R^{13} ：少なくとも一つの酸基前駆体を有する分子鎖基、

R^4 ：メチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、

m：0、1又は2を示す)

30. 前記酸基前駆体含有化合物(E)が次の化学式(13)で表される構造を有するものを含むことを特徴とする請求の範囲第28項記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(13)

(但し、式中、 R^{13} : 少なくとも1つの酸基前駆体を有する分子鎖基、

R^7 : H、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 及び C_6H_5 からなる群より選ばれた基であり、部分的に—Si結合となった分岐構造、あるいは分子内環状構造を有していてもよい。

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} : R^{13} 、OH、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、 OC_6H_5 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_5 からなる群より選ばれた基であり、部分的に—OSi結合となった分岐構造、あるいは分子内環状構造を有していてもよい。

n : 1～50の整数

t : 0～50の整数

$n+t \leq 100$

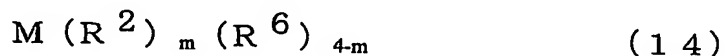
また n 、 t については同一であっても異なる値を持つ化合物の集合体であってもよい)

31. 式(16)または(13)中、 R^3 が次の式(15)で示される構造であることを特徴とする請求の範囲第29または30項のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、 n は1～20の整数である。)

32. 有機無機複合構造体(α)中に充填するプロトン伝導性構造体(β)が、酸基前駆体含有化合物(E)以外に、次式(14)で示される架橋性化合物(F)を含むことを特徴とする請求の範囲第28乃至31項のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(但し、式中、M：金属原子であり、

R^6 : OH、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、 OC_6H_5 、 Cl 、 $OCOCH_3$ 基のいずれかの基、

R^2 : メチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、
m : 0、1又は2を示す)

33. 請求の範囲第1乃至15項のいずれかに記載のプロトン伝導性膜を用いてなる燃料電池。

図 1

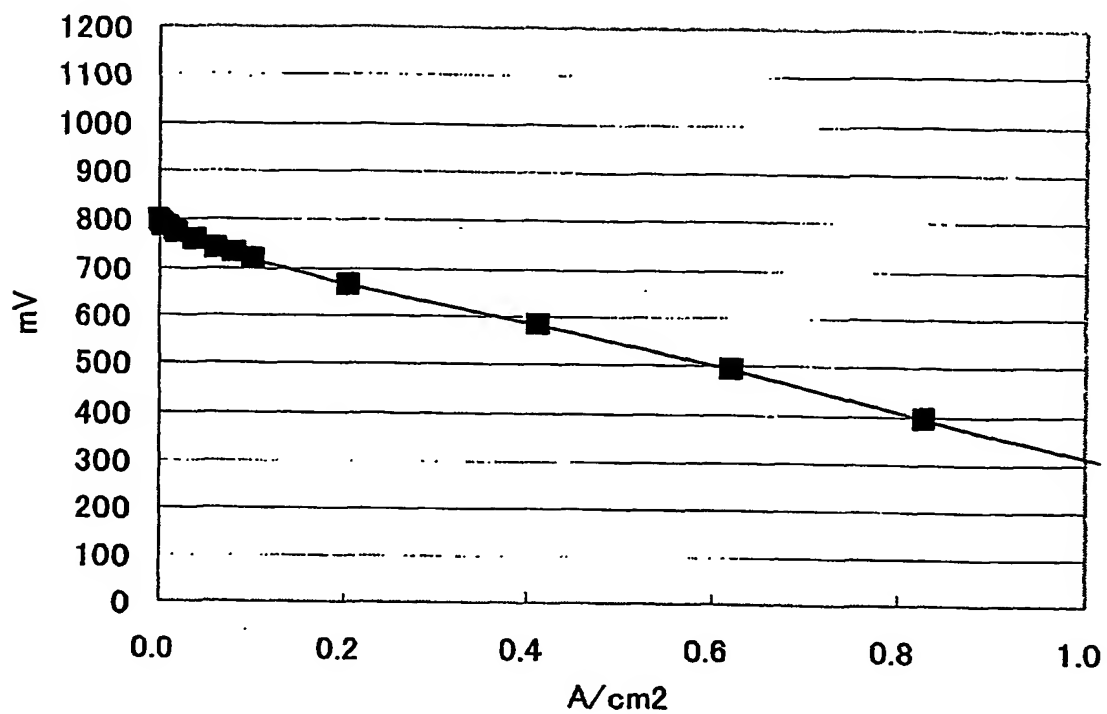
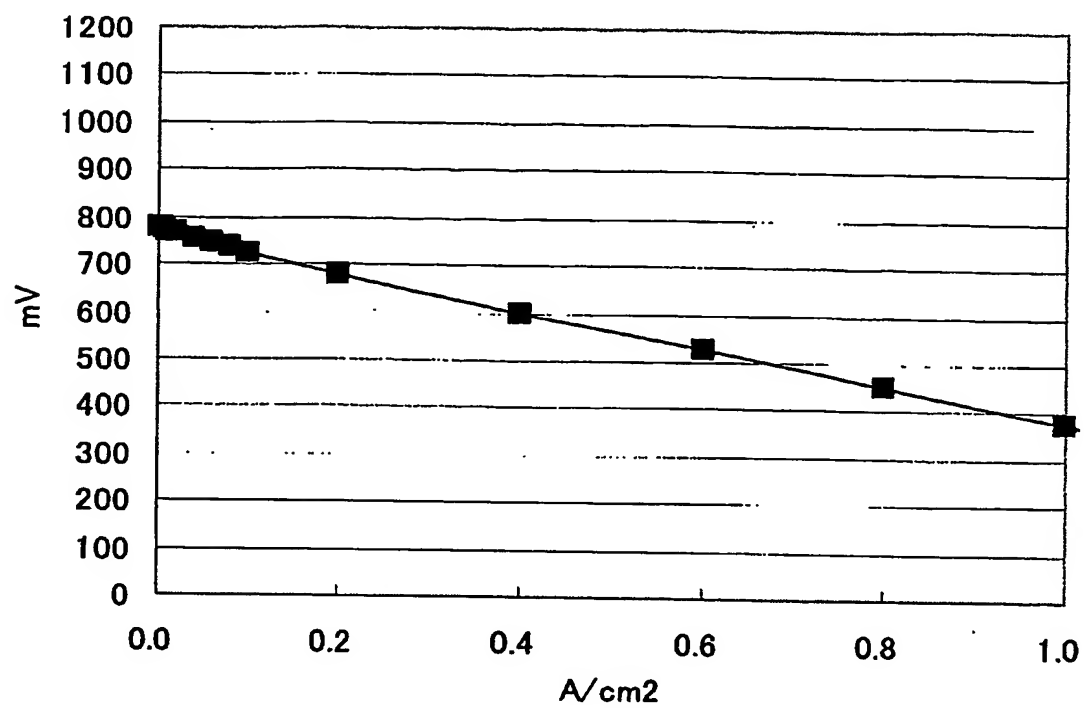


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005885

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01B1/06, H01M8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01B1/06, H01M8/02, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-35509 A (Director General, Agency of Industrial Scien, Tadashi HONMA, Sekisui Chemical Co., Ltd.), 09 February, 2001 (09.02.01), Full text (Family: none)	1-10, 16-26, 28-30, 33 11-15, 27, 31-32
Y A	JP 2002-309016 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Sekisui Chemical Co., Ltd.), 23 October, 2002 (23.10.02), Full text (Family: none)	1-10, 16-26, 28-30, 33 11-15, 27, 31-32

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 August, 2004 (05.08.04)

Date of mailing of the international search report
24 August, 2004 (24.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005885

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-503788 A (Dais Corp.), 07 April, 1998 (07.04.98), Claims; Figs. 1 to 2 & US 5468574 A & WO 95/32236 A1	1-10, 16-26, 28-30, 33
Y	WO 02/47801 A1 (CREAVIS GESELLSCHAFT FUR TECHNOLOGIES UND INNOVATION MBH), 20 June, 2002 (20.06.02), Patentanspruche & DE 10061920 A1 & US 2004/0028913 A1 & JP 2004-515896 A.	9-10, 24-26, 29-30, 33

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B 1/06, H01M 8/02, H01M 8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B 1/06, H01M 8/02, H01M 8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2001-35509 A(工業技術院長&本間 格&積水化学工業株式会社)2001. 02. 09, 全文(ファミリーなし)	1-10, 16-26, 28-30, 33 11-15, 27, 31- 32
Y A	JP 2002-309016 A(独立行政法人産業技術総合研究所&積水化学工業株式会社)2002. 10. 23, 全文(ファミリーなし)	1-10, 16-26, 28-30, 33 11-15, 27, 31- 32

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 08. 2004

国際調査報告の発送日

24. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4 X

8 4 1 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-503788 A(デイイス コーポレーション)1998.04.07, 特許請求の範囲, 【図1】 ~ 【図2】 & US 5468574 A & WO 95/32236 A1	1-10, 16-26, 28-30, 33
Y	WO 02/47801 A1(CREAVIS GESELLSCHAFT FUR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH)2002.06.20, Patentanspruche & DE 10061920 A1 & US 2004/0028913 A1 & JP 2004-515896 A	9-10, 24-26, 29-30, 33